

**5-P-Derivate von optisch aktiven
9,9-Dimethyl-5-phosphatricyclo[6.1.1.0^{2,6}]decenen:
Synthese, Reaktionen und asymmetrische Katalyse**

DISSERTATION

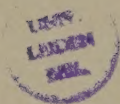
zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von Diplom-Chemiker

HERBERT KUHN

aus Ludwigshafen/Rhein

1983



**5-P-Derivate von optisch aktiven
9,9-Dimethyl-5-phosphatricyclo[6.1.1.0^{2,6}]decenen:
Synthese, Reaktionen und asymmetrische Katalyse**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von Diplom-Chemiker

HERBERT KUHN

aus Ludwigshafen/Rhein

1983

Referent: Prof. Dr. G. Wilke

Korreferent: Prof. Dr. G. Snatzke

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juli 1983

Die vorliegende Arbeit entstand am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim a. d. Ruhr unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Günther Wilke.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Günther W i l k e

danke ich für die Überlassung des sehr interessanten Themas. Für sein überreiches Maß an Zeit und Mühe sowie für seinen Rat und seine entgegengebrachte wertvolle Hilfe danke ich ihm aufrichtig.

Für die Vermessung und Interpretation der Massen-, NMR- und IR-Spektren sowie für die gaschromatographischen Analysen danke ich den Herren Dr. D. Henneberg, Dr. R. Mynott, Dr. R. Benn, Dr. K. Seevogel, Dr. G. Schomburg und ihren Mitarbeitern.

Herrn Professor Dr. C. Krüger und seinen Mitarbeitern sei für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen gedankt.

Herrn Dr. R. Rienäcker und seinen Mitarbeitern danke ich für die freundliche Überlassung einiger Ausgangsverbindungen sowie für die Durchführung der Destillationen an der Spaltrohrkolonne.

Herrn Dr. J. Graefe danke ich für seine vielseitige Hilfe bei der kritischen Durchsicht des Manuskripts.

Einige Zeichnungen wurden freundlicherweise von Herrn F. Kienert durchgeführt, wofür ich ihm aufrichtig danke.

Meinen Eltern in Dankbarkeit

Allgemeiner Teil

1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Darstellung und Synthese chiraler 1,3-Diene aus bicyclischen Monoterpenen	12
2.1	Vorstellung ausgesuchter relevanter Monoter- pene - optisch aktive Vorläufer für 1,3-Diene	12
2.2	Synthese von (-)-(1R,5S)-Nopadien (11)	15
3.	Synthese und Charakterisierung optisch aktiver Phospholene und Phospholane	18
3.1	Die McCORMACK-Reaktion	18
3.2	Reduktion von 1-Halogenphospholenium-haloge- niden zu Phospholenen	21
3.3	Umsetzung von (-)-(1R,5S)-Nopadien mit Dihalo- genmethylphosphanen	23
3.3.1	Synthese und Charakterisierung von (-)-(1R,5S, 8R)- (40) und (-)-(1R,5R,8R)-5,9,9-Trimethyl- 5- λ^3 -phosphatricyclo[6.1.1.0 ^{2,6}]dec-2(6)-en (41)	23
3.3.2	Synthese von (+)-(1R,5S,6S,8R)- (45) und (-)-(1R,5R,6S,8R)-5,9,9-Trimethyl-5- λ^3 -phospha- tricyclo[6.1.1.0 ^{2,6}]dec-2(3)-en (46)	28
3.3.3	Darstellung von (-)-(1S,2R,5R,6S,8R)-5,9,9- Trimethyl-5- λ^3 -phosphatricyclo[6.1.1.0 ^{2,6}]- decan (52)	32
3.3.3.1	Hydrierung von (-)-(1R,5R,6S,8R)-5,9,9-Tri- methyl-5- λ^3 -phosphatricyclo[6.1.1.0 ^{2,6}]dec- 2(3)-en (46)	32



3.3.3.2	Darstellung und Hydrierung von (-)-(1R,5S,6S,8R)-5,9,9-Trimethyl-5- λ^5 -phosphatricyclo[6.1.1.0 ^{2,6}]-dec-2(3)-en-5-oxid (<u>54</u>)	38
3.4	Synthese und Röntgenkristallstrukturanalyse neuer Tetrakis(phosphan)nickel(0)-Komplexe mit <u>40</u> , <u>46</u> bzw. <u>52</u> als Phosphanliganden	44
4.	Katalytische Dimerisation von Olefinen	50
4.1	Katalytische Dimerisation von Propen	50
4.2	Optisch aktive Phosphorheterocyclen als induzierende Liganden bei der katalytischen Codimerisierung von Norbornen und Ethylen	56
4.2.1	Prinzip der asymmetrisch verlaufenden katalytischen C-C-Verknüpfung von Norbornen und Ethylen	56
4.2.2	Katalytische Codimerisierung von Norbornen und Ethylen unter Variation der optisch aktiven Phospholene bzw. Phospholane	59
4.3	Untersuchungen zur Synthese P-menthylsubstituierter Phospholene	62
4.3.1	Synthese von 5-[(1R,3R,4S)-Menthyl]-9,9-dimethyl-5- λ^3 -phosphatricyclo[6.1.1.0 ^{2,6}]-dec-2(6)-enen	62
4.3.2	Synthese von (-)-{(1R,5S,8R)-5-[(1R,3R,4S)-Menthyl]-9,9-dimethyl-5- λ^4 -phosphatricyclo[6.1.1.0 ^{2,6}]-dec-2(6)-en-5-yl}- η^3 -allylnickelchlorid (<u>95</u>)	71
4.4	Katalytische Synthese von optisch aktivem exo-2-Vinylbicyclo[2.2.1]heptan unter dem Einfluß des optisch aktiven η^3 -Allylnickelchlorid-phosphen-Komplexes <u>95</u>	74

	<u>Seite</u>
4.5	Bestimmung der optischen Reinheit von exo-2-Vinyl- (<u>8</u>) bzw. (E)-2-Ethylidenbicyclo[2.2.1]-heptan (<u>100</u>)
	79
5.	^{31}P -NMR-Studien an Komplexen der Phospholene mit η^3 -Allylnickelchlorid
	85
6.	Versuch zur Racematspaltung von 1,3-Dimethyl-3-phospholen (<u>33</u>) mit optisch aktivem η^3 -Pinenyl-nickelbromid (<u>114</u>)
	92
7.1	Synthese von (-)-(1S,2R,3S,5R,6S,8R)-3-{9-Bora-bicyclo[3.3.1]nonan-9-yl}-5,9,9-trimethyl-5- λ^3 -phosphatricyclo[6.1.1.0 ^{2,6}]decan (<u>119</u>)
	94
7.2	Darstellung von (1S,2R,3S,5R,6S,8R)-3-{9-Bora-bicyclo[3.3.1]nonan-9-yl}-5,9,9-trimethyl-5- λ^3 -phosphatricyclo[6.1.1.0 ^{2,6}]decan- η^3 -allyl-nickelchlorid
	96
8.	Zusammenfassung
	100
Experimenteller Teil	
	107
	Allgemeine Methoden
	107
1.	Ausgangsverbindungen
	109
2.	(-)-(1R,5S)-Myrtenal (<u>14</u>)
	112
3.	(-)-(1R,5S)-Nopadien (<u>11</u>)
	112
4.	Darstellung von Halogenphospholen-halogeniden
	114
4.1	1-Chlor-1-methyl-3-phospholenium-chlorid (<u>30</u>)
	114
4.2	1-Chlor-1,3-dimethyl-3-phospholenium-chlorid (<u>31</u>)
	114
4.3	(1R,5S,8R)-(<u>35</u>) und (1R,5R,8R)-5-Chlor-5,9,9-
	114

	trimethyl-5- λ^4 -phosphoniatricyclo[6.1.1.0 ^{2,6}]- dec-2(6)-en-chlorid (36)	
4.4	(1R,5S,6S,8R)-5-Brom-5,9,9-trimethyl-5- λ^4 - phosphoniatricyclo[6.1.1.0 ^{2,6}]dec-2(3)-en- bromid (44)	117
4.5	5,5,5-Trichlor-9,9-dimethyl-5-phosphatricyclo- [6.1.1.0 ^{2,6}]-dec-2(6)-en (83)	117
4.6	5,5,5-Tribrom-9,9-dimethyl-5-phosphatricyclo- [6.1.1.0 ^{2,6}]decen (92)	118
5.	Darstellung von Phospholenen	118
5.1	1-Methyl-3-phospholen (32)	118
5.2	1,3-Dimethyl-3-phospholen (33)	119
5.3	(-)-(1R,5S,8R)-(40) und (-)-(1R,5R,8R)-5,9,9- Trimethyl-5- λ^3 -phosphatricyclo[6.1.1.0 ^{2,6}]- dec-2(6)-en (41)	120
5.4	(+)-(1R,5S,6S,8R)-(45) und (-)-(1R,5R,6S,8R)- 5,9,9-Trimethyl-5- λ^3 -phosphatricyclo[6.1.1.0 ^{2,6}]- dec-2(3)-en (46)	122
5.5	endo- und exo-5-Chlor-9,9-dimethyl-5- λ^3 - phosphatricyclo[6.1.1.0 ^{2,6}]dec-2(6)-en (84) und (85)	125
5.6	(1R,5R,8R)-5-Brom-9,9-dimethyl-5- λ^3 -phosphatri- cyclo[6.1.1.0 ^{2,6}]dec-2(6)-ene (93)	126
5.7	[(1R,3R,4S)-5-Menthyl]-9,9-dimethyl-5- λ^3 -phos- phatricyclo[6.1.1.0 ^{2,6}]dec-2(6)-ene (88, 89, 90 und 91)	127

	<u>Seite</u>
6.	129
(1R,5R,8R)-(38) und (1R,5S,8R)-5-Chlor-5,9,9-trimethyl-5- λ^4 -phosphoniatricyclo[6.1.1.0 ^{2,6}]-dec-2(6)-en-tetraphenylborat (39)	
7.	130
(1R,5R,8R)-5-Benzyl-5,9,9-trimethyl-5- λ^4 -phosphoniatricyclo[6.1.1.0 ^{2,6}]dec-2(6)-en-bromid (42)	
8.1	130
(-)-(1S,2R,5R,6S,8R)-5,9,9-Trimethyl-5- λ^3 -phosphatricyclo[6.1.1.0 ^{2,6}]decan (52)	
8.2	133
Darstellung von 52 aus (-)-(1S,2R,5R,6S,8R)-5,9,9-Trimethyl-5- λ^5 -phosphatricyclo[6.1.1.0 ^{2,6}]decan-5-oxid (58)	
9.	134
(-)-(1R,5S,6S,8R)-5,9,9-Trimethyl-5- λ^5 -phosphatricyclo[6.1.1.0 ^{2,6}]dec-2(3)-en-5-oxid (54)	
10.	135
(-)-(1S,2R,5R,6S,8R)-5,9,9-Trimethyl-5- λ^5 -phosphatricyclo[6.1.1.0 ^{2,6}]decan-5-oxid (58)	
11.	136
Tetrakis(phospholan)- bzw. Tetrakis(phospholen)nickel(O)-Komplexe 61, 62 und 63	
12.	137
(-)-{(1R,5S,8R)-5-[(1R,3R,4S)-Menthyl]-9,9-dimethyl-5- λ^4 -phosphatricyclo[6.1.1.0 ^{2,6}]dec-2(6)-en-5-yl}- η^3 -allylnickelchlorid (95)	
13.	139
(-)-(1S,2R,3R,5R,6S,8R)-3-{9-Borabicyclo[3.3.1]nonan-9-yl}-5,9,9-trimethyl-5- λ^3 -phosphatricyclo[6.1.1.0 ^{2,6}]decan (119)	
14.	140
(1S,2R,3S,5R,6S,8R)-3-{9-Borabicyclo[3.3.1]nonan-9-yl}-5,9,9-trimethyl-5- λ^3 -phosphatricyclo[6.1.1.0 ^{2,6}]decan- η^3 -allylnickelchlorid-Komplexe 122 bzw. 123	

	<u>Seite</u>
15.1	Bis(1,3-dimethyl-3-phosphen)- η^3 -pinenyl- nickelbromid (<u>115</u>) 142
15.2	Mono(1,3-dimethyl-3-phosphen)- η^3 -pinenyl- nickelbromid (<u>116</u>) und (<u>117</u>) 143
16.	^{31}P -NMR-Studien über das komplexchemische Verhalten der Phospholene <u>40</u> bzw. <u>41</u> und des Phospholans <u>52</u> bei der Umsetzung mit η^3 -Allylnickelchlorid 143
17.	Katalytische Versuche 145
17.1	Katalytische Dimerisation von Propen mit Kom- plexen aus Phospholenen (bzw. Phospholanen), η^3 -Allylnickelbromid und Ethylaluminiumdi- chlorid 145
17.2	Katalytische Codimerisation von Norbornen (<u>72</u>) und Ethylen (<u>73</u>) mit Komplexen aus Phospholenen (bzw. Phospholan), η^3 -Allylnickelchlorid und Ethylaluminiumsesquichlorid 146
	Literaturverzeichnis 153

Abkürzungsverzeichnis

BBN	9-Borabicyclo[3.3.1]nonan
BMIPP	(-)-Bis [(1R,3R,4S)-menthyl]isopropylphosphan
BMMP	(-)-Bis [(1R,3R,4S)-menthyl]methylphosphan
BMPP	(-)-Bis [(1R,3R,4S)-menthyl]phenylphosphan
Ø	Diederwinkel
L-DOPA	L-3,4-Dihydroxyphenylalanin
d. Th.	der Theorie
e.e.	Enantiomerenüberschuß
ETOH	Ethanol
2-EBCH	2-Ethylidenbicyclo[2.2.1]heptan
GC	Gaschromatographie
Kat.	Katalysator
LC	Flüssigkeitschromatographie
L	Ligand
MDPP	(-)-(R)-N-Methyl-N-(1-phenylethylamino)diphenylphosphan
Men	Menthyl
min.	Minuten
Na ₄ EDTA	Tetranatriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure
NOE	Nuclear-Overhauser-Effekt
P	optische Reinheit
ψ	Pseudo-Rotation
RT	Raumtemperatur
Schmp.	Schmelzpunkt
Sdp.	Siedepunkt
UZ	Umsatzzahl
2-VBCH	2-Vinylbicyclo[2.2.1]heptan
X	Anion

A L L G E M E I N E R T E I L

.1. Einleitung und Problemstellung

Eine Vielzahl von Naturstoffen ist chiral und dadurch gekennzeichnet, daß zumeist nur ein Enantiomeres vorkommt. So weisen z. B. fast alle am Aufbau von Proteinen beteiligten α -Aminosäuren L-Konfiguration auf¹⁾. Die Enantioselektivität kann als fundamentale Voraussetzung für den hochgeordneten Aufbau chemischer Strukturen in lebenden Organismen angesehen werden. Ohne Enantioselektivität könnten die notwendigen hohen Ordnungsgrade nicht realisiert werden.

In diesem Sinne haben Naturstoffe bei chemischen Reaktionen im Organismus eine bedeutende Funktion, insbesondere dann, wenn sie Bestandteile von Biokatalysatoren, d. h. von Enzymen sind, unter deren Wirkung aus achiralen Edukten enantiospezifisch chirale Verbindungen gebildet werden. Als ein Beispiel pars pro toto sei die durch die Aminotransferase bewirkte Umwandlung von Brenztraubensäure in (+)-L-Alanin²⁾ angeführt, die im Stoffwechsel der Proteine von grundlegender Bedeutung ist.

Seit vielen Jahren ist es ein Hauptanliegen der präparativen organischen Chemie, derartige Naturprozesse im Laboratorium nachzuvollziehen und enantioselektive Synthesen zu entwickeln, d. h. aus achiralen Edukten stereoselektiv enantiomere Produkte darzustellen. Unter den bisher bekannten Methoden beansprucht die erst in jüngster Zeit entwickelte sogenannte asymmetrische Katalyse be-

sonderes Interesse. Innerhalb weniger Jahre sind auf diesem Gebiet bereits beachtliche Erfolge erzielt worden.

Bei der asymmetrischen Katalyse wird analog zu enzymatischen Prozessen eine im Katalysator gespeicherte chirale Information auf ein Substrat übertragen. Im Gegensatz zu stöchiometrisch verlaufenden Darstellungsmethoden chiraler Verbindungen, wie z. B. die Trennung von Racematen unter Zuhilfenahme von chiralen Reagenzien, werden bei asymmetrisch verlaufenden Katalysen nur geringe, eben katalytische Mengen chiraler Hilfsstoffe benötigt. Dieser Sachverhalt begründet die außerordentliche Bedeutung der asymmetrischen Katalyse.

Zur Entwicklung der asymmetrischen Katalyse haben AKABORI sowie NATTA und PINO erste Beiträge geliefert. AKABORI et al.³⁾ beschrieben 1956, daß sich Oxime und Oxazolone in Gegenwart eines auf Seide aufgezogenen Palladium-Katalysators enantioselektiv hydrieren lassen; allerdings ließen sich die angegebenen optischen Ausbeuten (bis zu 35 %) nicht reproduzieren. Nachdem ZIEGLER et al.⁴⁾ die Polymerisation von Ethylen in Gegenwart von metallorganischen Mischkatalysatoren entdeckt hatten, wurden derartige Systeme im Arbeitskreis von NATTA zur isotaktischen Polymerisation⁵⁾ verwendet. Die dabei erzielten Ergebnisse führten dann zu Untersuchungen von NATTA und PINO et al.⁶⁾ über den Verlauf von enantioselektiven Polymerisationen prochiraler Mono- und Diolefine mit optisch aktiven Ziegler-Katalysatoren.

In der Folgezeit fand die asymmetrische Katalyse zunehmendes Interesse. Bei der Vielzahl an Untersuchungen blieben Erfolge nicht aus. In Tabelle 1 sind einige Beispiele aufgeführt, die einen Einblick in die vielfältigen Synthesemöglichkeiten geben und zugleich belegen, daß in einzelnen Fällen eine hohe Enantioselektivität erzielt werden kann. Eine erste technische Anwendung hat die homogene asymmetrische Hydrierung im Monsanto-Aminosäureprozeß zur Darstellung von L-DOPA⁷⁾ gefunden.

Voraussetzung für die Entwicklung der homogenen asymmetrischen Hydrierung war die Entdeckung löslicher Rhodium(I)-Phosphan-Komplexe wie Tris(triphenylphosphan)rhodium(I)-chlorid durch WILKINSON et al.⁸⁾. Hierauf aufbauend haben gleichzeitig und unabhängig voneinander KNOWLES⁹⁾ und HORNER¹⁰⁾ erstmals die Hydrierung von prochiralen Olefinen in Gegenwart von Rhodium(I)-Komplexen mit chiralen Phosphanen realisiert. Neben der Hydrierung verdienen homogen verlaufende asymmetrische Katalysen unter C-C-Verknüpfung besondere Aufmerksamkeit.

Fast alle Beispiele der Tab. 1 haben ein gemeinsames Charakteristikum: Die Substrate besitzen neben den die Reaktionen eingehenden Mehrfachbindungen weitere funktionelle Gruppen, über die eine zusätzliche Koordinierung am Metallatom des Katalysators möglich ist. D. h. Mehrpunktwechselwirkungen können zu optimalen Orientierungen führen.

Die Synthese von enantiomeren Verbindungen ausgehend von monofunktionellen Substraten ist mit erheblich größeren Schwierigkeiten

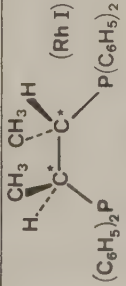
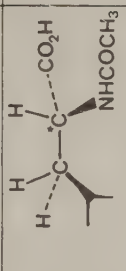
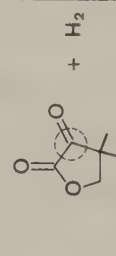
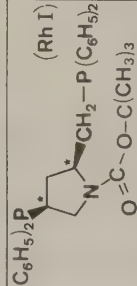
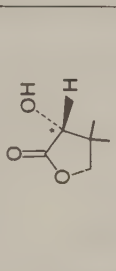
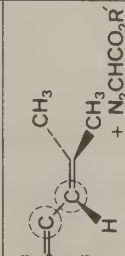
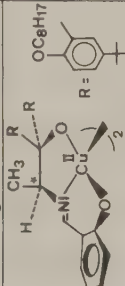
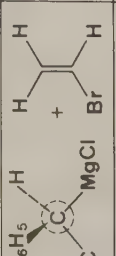
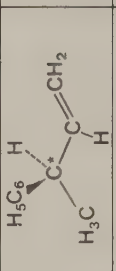
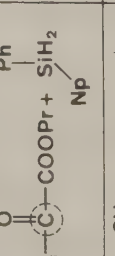
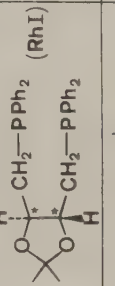
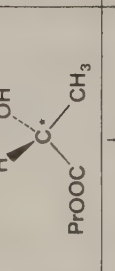
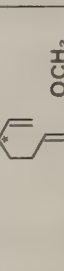
asymmetrische katalytische Funktion	prochiales ^{a)} Ausgangsprodukt	Co-Katalysator ^{b)} (Pro-Katalysator)	chirales Endprodukt	e.e. [%] (abs. Konfiguration)	Lit.
Hydrierung von Olefinen				100 (R)	11)
Hydrierung von Carbonyl-Funktionen				89 (R)	12)
Cyclopropanierung				90 (1S,2S)	13)
Allylische Alkylierung				94 (R)	14)
Hydrosilylierung				82 (S)	15)
Telomerisation				35	16)

Tabelle 1 : Die zur Zeit wichtigsten Beispiele metallkatalysierter asymmetrischer Synthesen

a) Die Prostereoisomerie im Molekül durch den

b) * Deskriptor für das Chiralitätszentrum

spezifiziert

gestrichelten Kreis : 

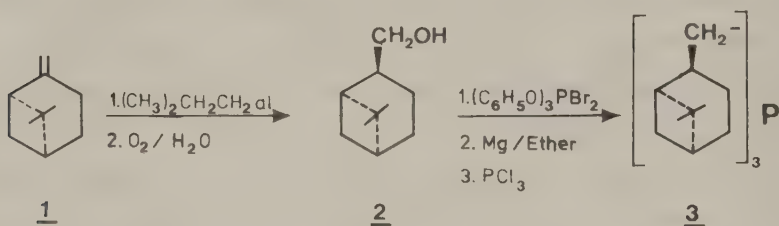
verbunden. Beispiele sind die asymmetrisch verlaufenden Codimerisierungen von Olefinen in Gegenwart von homogenen Katalysatoren. Diese Synthesen können eine Vielzahl chiraler Verbindungen zugänglich machen, wobei unter Umständen auch technisch interessante Produkte herstellbar werden. Allerdings haben sich bisher nur wenige Arbeitskreise mit dieser Thematik befaßt. In erster Linie sind die Untersuchungen von WILKE et al.¹⁷⁻²⁰⁾ aufzuführen.

Nachdem bei Arbeiten über die Aufbaureaktion von Triethylaluminium und Ethylen 1953 der sogenannte Nickel-Effekt⁴⁾ beobachtet worden war, befaßte sich WILKE ausführlich mit der Chemie von Organonickel-Verbindungen. Die Entdeckung der Cyclotrimerisation von Butadien zu Cyclododeca-1,5,9-trien¹⁷⁾ führte schließlich zur Synthese "reiner" η^3 -Allylnickel-Verbindungen¹⁸⁾.

Später zeigte sich, daß Ethylen und Propylen in Gegenwart von Katalysatoren aus η^3 -Allylnickelhalogeniden und Alkylaluminiumhalogeniden in homogener Phase dimerisiert werden können¹⁹⁾, und daß sich diese Reaktionen durch Zusatz von Phosphanen steuern lassen²⁰⁾; sterische und elektronische Faktoren spielen dabei eine entscheidende Rolle. Diese Möglichkeit, homogene Katalysen mit Organonickel-Systemen mit Hilfe von Phosphanen zu steuern, eröffnete die Möglichkeit bei Einsatz chiraler Phosphane im Zuge enantioselektiver Katalysen zu optisch aktiven Produkten zu gelangen.

Parallel zu den Arbeiten von HORNER^{10,21)} zur Darstellung von Phosphanen mit chiralen P-Atomen, den HORNER-Phosphanen, synthetisierten WILKE et al.²²⁾ Phosphane mit chiralen Substituenten aus op-

tisch aktiven Naturstoffen. Ausgehend von (-)- β -Pinen (1) gelangten sie über (-)-trans-Myrtanol (2) zu (-)-Tris[(1R,2S,5S)-trans-myrtanyl]phosphan (3), einem Phosphan mit chiralen C-Atomen im Cycloalkylgerüst.



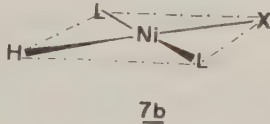
Mit einem Katalysator bestehend aus η^3 -Allylnickelchlorid, Ethylaluminiumsesquichlorid und 3 wurde dann erstmals eine homogene katalytische Codimerisierung von But-2-en (4) und Propen (5) unter C-C-Verknüpfung mit asymmetrischer Induktion zu (-)-(S)-trans-4-Methyl-hex-2-en (6) realisiert; die optische Ausbeute lag allerdings nur in der Größenordnung von 3 %²³⁾.



Durch Variation der optisch aktiven Phosphate sowie der prochiralen Substrate konnten im weiteren Verlauf asymmetrische Dimerisierungen unter C-C-Verknüpfung mit weitaus höheren optischen Induktionen erreicht werden (vgl. Tabelle 2). Die bisher höchste optische Ausbeute wurde mit diesen Katalysatoren bei der Codimerisierung von

Cycloocta-1,3-dien und Ethylen zu (-)-(3S)-3-Vinylcycloocten gefunden²⁴⁾. In diesem Zusammenhang ist auch auf eine jüngere Arbeit von BUNO et al.²⁸⁾ hinzuweisen, bei der ein Katalysator bestehend aus Bis(cycloocta-1,5-dien)nickel(O), (-)-(R)-N-Methyl-N-(1-phenylethylamino)diphenylphosphan und Diethylaluminiumchlorid bei einer Reaktionstemperatur von -70 °C zur Codimerisierung von Cyclohexa-1,3-dien und Ethylen zu optisch aktivem (+)-(S)-3-Vinylcyclohexen mit einer optischen Ausbeute von 73.5 % führt.

Bei den Untersuchungen über die η^3 -Allylnickelhalogenid-Katalysatoren haben sich einige Gesichtspunkte ergeben, die zum Verständnis des Mechanismus der asymmetrischen C-C-Verknüpfung beitragen könnten. So wird angenommen, daß aus η^3 -Allylnickelhalogeniden, Lewisäuren und Phosphanen gebildete Nickelhydrid-Komplexe entscheidene Intermediate 7a sind. Solche Spezies sind zwar bei Katalyseversuchen bisher nicht in isolierter Form nachgewiesen worden, jedoch existieren Modellverbindungen wie die quadratisch-planaren Komplexe 7b^{29,30)}.



$L = P(\text{C}_6\text{H}_5)_3, P(\text{Alkyl})_3$

$X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{ etc.}$

z.B. $Y = [\text{ClAlEtCl}_2]$

$R = \text{H}, \text{CH}_3$

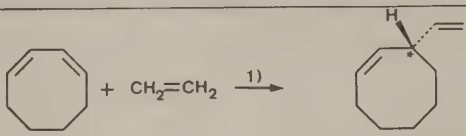
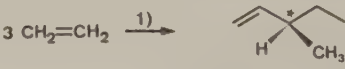
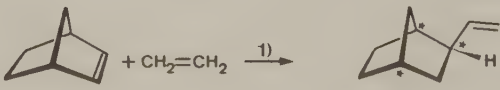
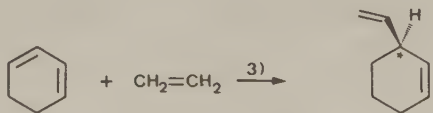
Katalytische Synthese		e. e. [%]	Lit.
	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow{1)}$	70	24)
(-)-(S)-3-Vinylcyclooct-1-en			
	$3 \text{ CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow{1)}$	64	25)
(+)-(S)-3-Methylpent-1-en			
	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow{1)}$	80*	26)
(+)-(1S,2R,4R)-VBCH			
	$\xrightarrow{2)}$	35,6	27)
DVCB (-)-(1R,5R)-cis-2-Methylen- bicyclo [3.2.0] heptan			
	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow{3)}$	73,5	28)
(+)-(S)-3-Vinylcyclohexen			

Tabelle 2 : Asymmetrische C-C-Verknüpfungen

1) Katalysator : $[\text{Ni}(\eta^3\text{allyl})\text{Cl}]_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ und BMIP^{**}

2) Katalysator : $[\text{Ni}(\eta^3\text{allyl})\text{Cl}]_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ und BMMP^{**}

3) Katalysator : $\text{Ni}(\text{COD})_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ und MDPP^{**}

*) Durch Wiederholung der Versuche bei -70°C konnten reproduzierbare Ergebnisse optischer Ausbeuten von 65 % erreicht werden
(Privatmitteilung G. WILKE)

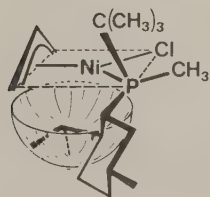
**) siehe Abkürzungs-Verzeichnis

Derartige Intermediate zeichnen sich durch eine hohe Reaktivität aus, so daß katalytische Codimerisierungen auch bei tiefen Temperaturen ablaufen.

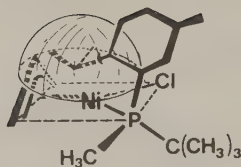
Systematische strukturelle Abwandlungen der Phosphanliganden L in Komplexen wie 7 könnten zu Informationen über die Zusammenhänge zwischen der absoluten Konfiguration des induzierenden Phosphans und der absoluten Konfiguration des optisch aktiven Reaktionsproduktes bei der homogenen katalytischen Codimerisierung führen.

Erste Vorstellungen dazu sind aus den Ergebnissen der Codimerisierung von Norbornen und Ethylen²⁶⁾ abgeleitet worden (vgl. Schema 2, S. 57). Danach sollte die optische Induktion bereits bei der Insertion des Norbornens in die Ni-H-Bindung erfolgen; während die nachfolgenden Schritte, also die Bildung der C-C-Bindung zwischen Norbornen und Ethylen sowie die anschließende β -H-Eliminierung, die Chiralität nicht mehr beeinflussen. In jedem Fall sollten die sterischen Verhältnisse um das Zentralatom^{24,26)}, die vornehmlich von den Phosphanliganden bestimmt werden, die Annäherung der Reaktionspartner und damit die optische Induktion determinieren. Hin- und wieder ergeben sich aus NMR- und röntgenographischen Untersuchungen an Komplexen 8, die aus η^3 -Allylnickelchlorid und (-)-(S)-[(1R,3R,4S)-Menthyl]methyl-tert-butylphosphan zugänglich sind³¹⁾. Man beobachtet bei tiefen Temperaturen im ³¹P-NMR-Spektrum von 8 eine Aufspaltung der Signale, deren Ursache in einer konformativen Einschränkung der Rotation um die Ni-P-Achse zu sehen ist; bei tiefen Temperaturen ist die gegenseitige Umwandlung der diastereomeren Komplexe 8a und 8b auf der Basis der NMR-Zeitskala nicht

mehr zu beobachten.



8a



8b

Modellbetrachtungen zeigen, daß durch die Isopropylgruppierung des Menthylrestes in 8a und 8b heterotope Halbräume³²⁾ abgedeckt werden.

Die bisher vorliegenden Erkenntnisse führten zwar zu einem Modell für derartige homogen katalysierte asymmetrische C-C-Verknüpfungen und zu dem Versuch, den Ablauf und das Ausmaß der optischen Induktion vorauszusagen. Die Erfolge blieben jedoch bescheiden. Um zu Fortschritten zu kommen, erscheinen folgende Maßnahmen notwendig:

- strukturelle Veränderungen an bisher verwendeten Liganden vorzunehmen;
- die konformative Beweglichkeit durch Einsatz starrer und zugleich sterisch anspruchsvoller Liganden einzuschränken;
- bifunktionelle Liganden in die Untersuchungen einzubeziehen

- die Berücksichtigung der Chiralität des Nickelatoms in den entscheidenden diastereomeren Zwischenkomplexen der Katalyse.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten neuartige chirale Phosphane synthetisiert und ihr Einfluß auf den Ablauf der Codimerisierung von Olefinen mittels Organonickel-Komplexen untersucht werden. Als solche Liganden boten sich aus Terpenen zu synthetisierende Phospholane und Phospholene an, die geringe konformative Beweglichkeit mit großem sterischen Anspruch verbinden.

Im einzelnen ergab sich folgende Aufgabenstellung:

1. Synthese und Strukturaufklärung chiraler Phospholene und Phospholane aus bicyclischen Monoterpenen.
2. Untersuchung des Einflusses der dargestellten Phospholene und Phospholane auf den Ablauf der Dimerisation von Propen mit Hilfe von Katalysatoren η^3 -Allylnickelbromid und Ethylaluminiumdichlorid.
3. Untersuchung der Codimerisierung von Norbornen und Ethylen in Gegenwart von Katalysatoren aus η^3 -Allylnickelchlorid, Ethylaluminiumsesquichlorid und Phospholen bzw. Phospholan im Hinblick auf asymmetrische Induktion.
4. Darstellung eines bifunktionellen Liganden mit Donor- und Acceptoreigenschaften aus einem chiralen Phospholen und dessen Umsetzung mit η^3 -Allylnickelchlorid.

2. Darstellung von Synthese chiraler 1,3-Diene aus bicyclischen Monoterpenen

2.1 Vorstellung ausgesuchter relevanter Monoterpene - optisch aktive Vorläufer für 1,3-Diene

Ein Katalysator kann nur dann eine asymmetrische Synthese bewirken, wenn er sich als wirksamer Asymmetrie erzeugender Induktor auszeichnet. Die chirale Information kann z. B. durch optisch aktive Phosphane eingeführt werden.

Zur Synthese von chiralen Phosphanen sind eine ganze Anzahl von Methoden entwickelt worden. Die meisten chiralen Phosphane, die bei asymmetrischen Katalysen verwendet werden¹¹⁻¹⁶⁾, sind aus enantiomerenreinen Naturstoffen dargestellt worden. Verbindungen aus dem "chiral pool" erlauben eine komplette Transformation der Chiralität auf die Phosphane, ohne daß daher eine Racematspaltung oder die Einführung, Abspaltung oder Rückgewinnung von chiralen Hilfsstoffen erforderlich sind.

Bei der Synthese optisch aktiver Phospholene aus chiralen Bausteinen der Natur muß man von cisoiden 1,3-Dienen ausgehen, da solche Systeme leicht im Sinne einer 1,4-Addition mit Phosphanhalogeniden umgesetzt werden können (s. Abb. 1). Aus diesen Addukten werden dann Phospholene bzw. nach Hydrierung Phospholane gewonnen.

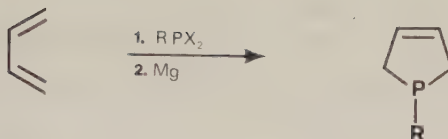


Abb. 1: Allgemeines Beispiel für die 1,4-Addition von Phosphorhalogeniden mit Dienen, McCORMACK-Reaktion⁴⁰⁾

1,3-Diene mit cisoider Struktur finden sich u. a. in monocyclischen Monoterpenen³³⁾ oder sollten auf einfache Weise aus mono- und bicyclischen Monoterpenen darstellbar sein.

Als Beispiel eines 1,3-Diens mit fixierter s-cis-Konformation aus der Monoterpen-Reihe sei das (-)- α -Phellandren (9) angeführt.



Für die Synthese weiterer 1,3-Diene bietet sich eine ganze Anzahl von mono- und bicyclischen Monoterpenen an. Abbildung 2 enthält einige dieser Verbindungen und daraus zugängliche chirale 1,3-Diene; entsprechende Synthesen sind konzipiert und z. T. schon durchgeführt worden³⁴⁾.

Unter den in Abb. 2 aufgeführten chiralen 1,3-Dienen bietet sich (-)-Nopadien (11) als Edukt für chirale Phospholene an, da die

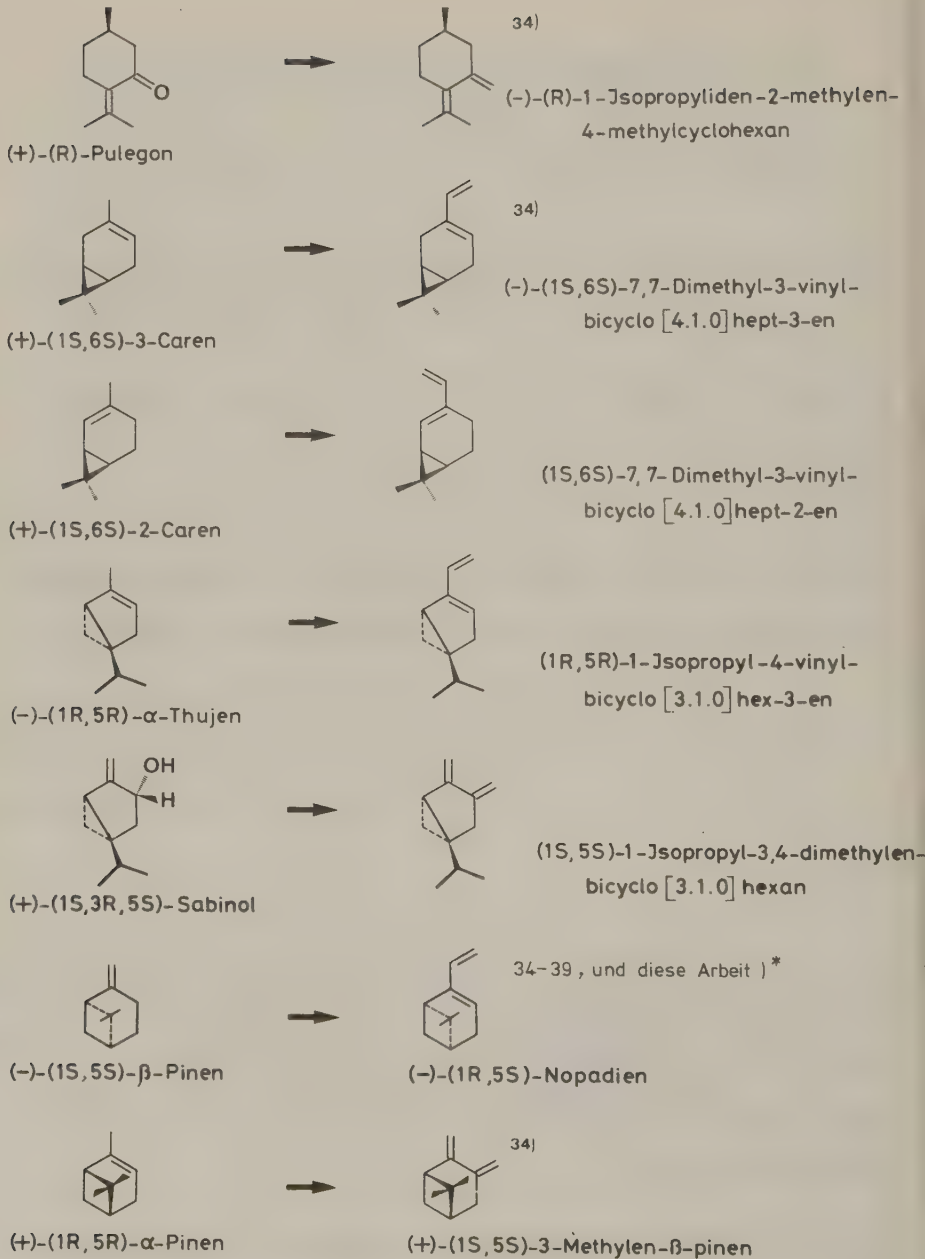


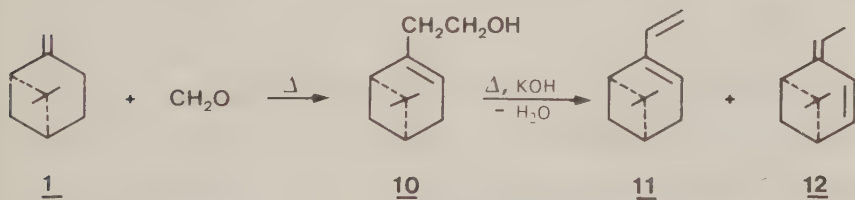
Abbildung 2 : Monoterpene als Edukte für chirale 1,3-Diene

* Inzwischen ist aus (+)-β-Pinen auch (+)-Nopadien dargestellt worden 34)

McCORMACK-Reaktion⁴⁰⁾ analog zu 2-Vinylcyclohexen^{45b)} glatt ablaufen sollte. Zudem steht für diese Synthese von 11 mit (-)- β -Pinen (1) ein Ausgangsstoff von hoher optischer Reinheit in genügenden Mengen zur Verfügung.

2.2 Synthese von (-)-(1R,5S)-Nopadien (11)

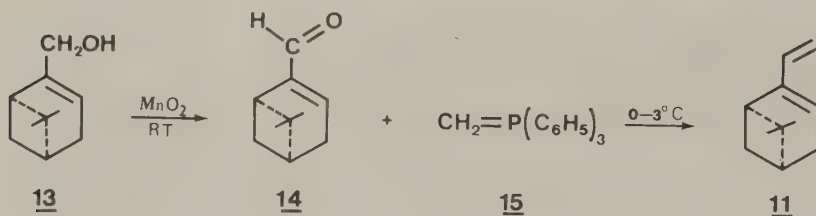
Nachdem KITCHEN und RUTOWSKI³⁵⁾ erstmals die Darstellung von (-)-(1R,5S)-Nopadien (11) beschrieben hatten, wurde diese Verbindung durch Arbeiten von OHLOFF et al.³⁶⁾ in guten Ausbeuten zugänglich. Als Ausgangsstoff dient dabei (-)-(1R,5S)-Nopol (10), das durch eine thermische Prins-Reaktion aus (-)-(1S,5S)- β -Pinen (1) und Formaldehyd darstellbar ist. Die basische Dehydratisierung von 10 mit Kaliumhydroxid führt zu 11; daneben wird durch Isomerisierung von 11 auch (+)-Homoverbenen (12) gebildet.



Weitere Synthesen von 11 sind zwar in der Literatur beschrieben³⁷⁻³⁹⁾, enthalten aber sehr lückenhafte Daten oder liefern gleichfalls Gemische von 11 und 12.

Einen einfachen und eindeutigen Zugang zu 11 sollte die WITTIG-Reaktion von (-)-(1R,5S)-Myrtenal (14) mit Methylentriphenylphosphan (15) eröffnen. Zur Darstellung von 14 wird (-)-(1R,5S)-Myrtenol (13), das z. B. nach Arbeiten von SCHENCK et al.⁴⁰⁾ durch

photosensibilisierte Oxidation von 1 erhältlich ist, mittels aktivem Mangan(IV)-oxid umgesetzt; in Ausbeuten von 95 % erhält man dabei den Aldehyd 14.

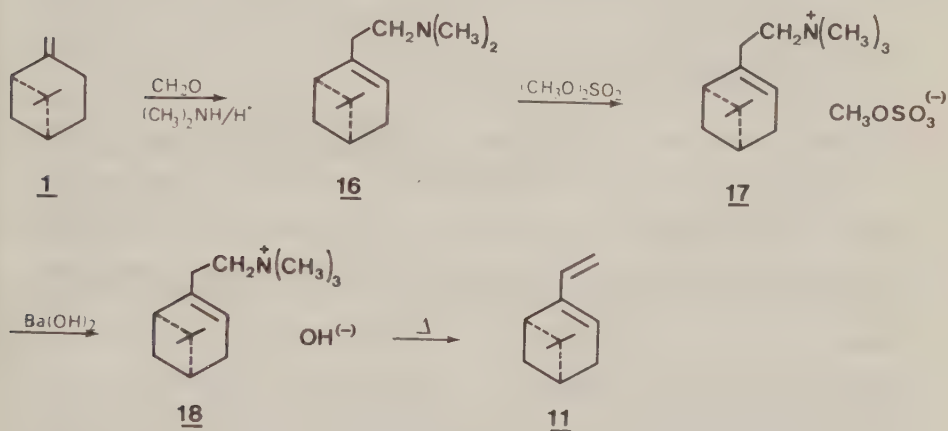


Durch WITTIG-Olefinierung von 14 mit Methyltriphenylphosphoran (15) gelangt man zu 11 (Ausbeute: 90 %); eine Isomerisierung von 11 zu 12 wird unter diesen Reaktionsbedingungen nicht beobachtet. Nach einfacher Destillation fällt 11 mit einem Reinheitsgrad von 96 - 98 % an.

Zunächst überraschte es, daß die spezifische Drehung des so dargestellten (-)-(1R,5S)-Nopadiens (11) von $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -2.47$ von dem von OHLOFF³⁶⁾ angegebenen Wert ($[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +38.6$) abweicht. Nach Untersuchungen von GRAEFE und RIENÄCKER⁴¹⁾ im Mülheimer Institut ist diese Diskrepanz darauf zurückzuführen, daß eine vollständige Abtrennung von (+)-Homoverbenen (12) von 11 mit Schwierigkeiten verbunden ist und OHLOFF (dies gilt auch für andere Arbeiten³⁹⁾) kein reines 11 in den Händen hatten.

Durch unabhängige Versuche von GRAEFE³⁴⁾ konnte gezeigt werden, daß das von uns dargestellte 11 nicht nur chemisch, sondern auch optisch rein ist. So konnte aus 1 durch Aminoalkylierung mittels Formalde-

hyd und Dimethylamin 10-(Dimethylaminomethyl)- α -pinen (16) synthetisiert werden, das durch einen modifizierten HOFMANN-Abbau über das Methosulfat 17 und quartäre Ammoniumhydroxid 18 glatt in 11 ($[\alpha]_D^{20} = -2.65$) umgewandelt werden konnte. Hierbei wird ebenfalls keine Isomerisierung von 11 zu 12 beobachtet.



Auf analoge Weise wird aus (+)-(1R,5R)- β -Pinen (+)-(1S,5R)-Nopadien ($[\alpha]_D^{20} = +2.5$) erhalten.

Die Charakterisierung von 11 erfolgte auf spektroskopischem Wege. Im IR-Spektrum liegt die für aliphatische Konjugation von C=C-Bindungen erwartungsgemäße Aufspaltung der C=C-Valenzschwingung (1587 und 1625 cm^{-1}) vor. Auch die Zuordnung dieses Strukturteils an Hand des ^1H -NMR-Spektrums ist eindeutig. Chemische Verschiebungen ausgeprägter Multipletts der vier olefinischen Protonen bei $\delta =$

6.40 - 4.89 ppm sowie die Signale der Methylprotonen bei $\delta = 1.26$ und 0.85 ppm stehen mit der vorgeschlagenen Struktur im Einklang. Im Massenspektrum erscheint entsprechend der Summenformel $C_{11}H_{16}$ der Molekülpeak bei m/e 148.

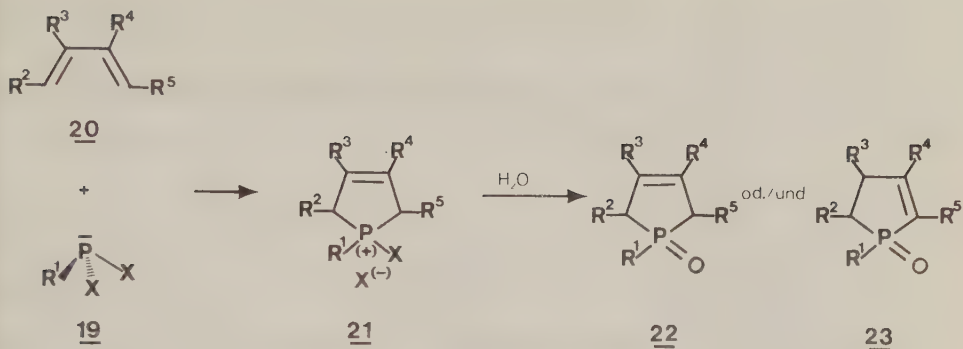
3. Synthese und Charakterisierung optisch aktiver Phospholene und Phospholane

3.1 Die McCORMACK-Reaktion

Die Darstellung der fünfgliedrigen cyclischen Phosphorverbindungen, die außer Phosphor nur Kohlenstoff im Ring enthalten, gelingt im Prinzip durch Umsatz von aliphatischen oder aromatischen Di-Grignard- oder Di-Lithiumverbindungen mit Aryl- oder Alkyldihalogenphosphanen⁴³⁾.

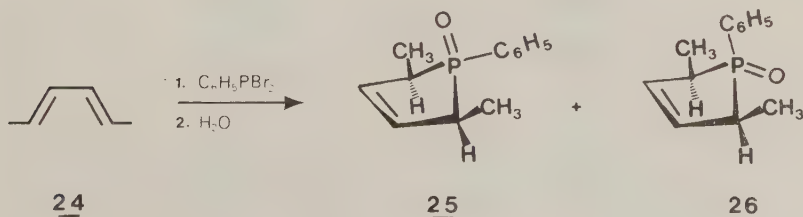
1953 beschrieb McCORMACK⁴⁴⁾ die 1,4-Addition von Aryl- oder Alkyldihalogenphosphanen 19 an 1,3-Diene 20 unter Bildung von 1-Halogen-3-phospholenium-halogeniden 21, die zu 3-Phospholen-1-oxiden 22 hydrolysiert werden können.

Später zeigte QUIN⁴⁵⁻⁵⁰⁾, daß bei der Hydrolyse der zunächst gebildeten 1-Halogen-3-phospholenium-halogenide 21 in Abhängigkeit von den Substituenten R^1 bis R^5 und X sowie den Reaktionsbedingungen 3-Phospholen-1-oxide 22 oder/und 2-Phospholen-1-oxide 23 gebildet werden.

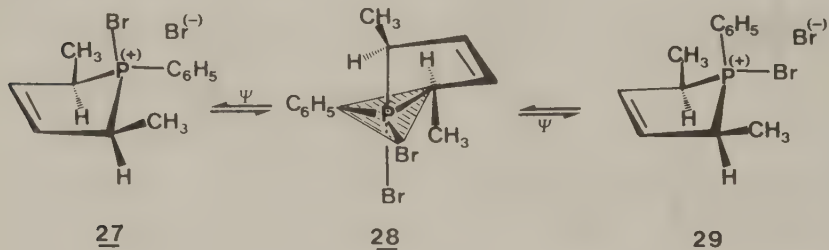


$\text{R}^1 = \text{Aryl, Alkyl} \quad \text{X} = \text{Br, Cl}$
 $\text{R}^2 \text{ R}^3 \text{ R}^4 \text{ R}^5 = \text{Aryl, Alkyl, H, etc.}$

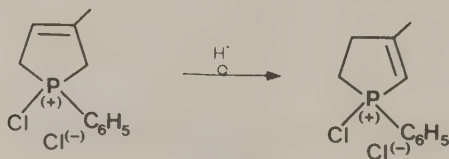
Bei der McCORMACK-Reaktion (Zusammenfassung vgl.⁴⁵⁾) handelt es sich um eine lineare cheletrope Reaktion, die durch einen suprafacialen Angriff des Dihalogensphosphans auf das 1,3-Dien gekennzeichnet ist; dabei sind die Bewegungen an C-1 und C-4 disrotatorisch^{48,51)}. Entsprechend erhält man aus (E,E)-Hexa-2,4-dien (24) und Dibromphenylphosphan nach der Hydrolyse ein Gemisch von trans-1-Phenyl-cis-2,5-dimethyl-3-phospholen-1-oxid (25) und cis-1-Phenyl-cis-2,5-dimethyl-3-phospholen-1-oxid (26) im Verhältnis von etwa 3 : 1⁴⁸⁾.



Das Verhältnis der Diastereomeren wird hier und in anderen Fällen⁴⁷⁾ dadurch bestimmt, daß die entsprechenden 1-Halogenphospholenium-halogenide 27 und 29 mit dem pentakovalenten bipyramidalen Primäraddukt⁴⁹⁾ 28 im Gleichgewicht stehen.



Die von QUIN beobachtete Bildung von 2-Phospholen-1-oxiden⁵⁰⁾ wurde anfangs damit gedeutet, daß die McCORMACK-Reaktion nicht konzertriert, sondern über ionische Zwischenstufen verläuft⁵¹⁾; inzwischen weiß man, daß infolge einer Aktivierung α -ständiger H-Atome durch den positiven Phosphor 1-Halogen-3-phospholenium-halogenide unter Allylumlagerung in 1-Halogen-2-phospholenium-halogenide umgewandelt werden können, z. B.⁵⁰⁾:



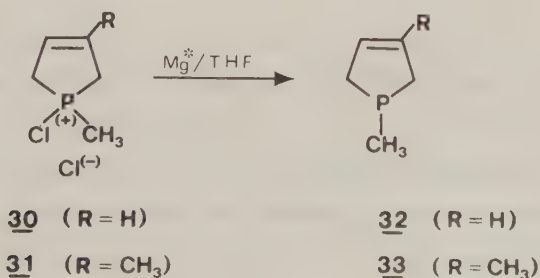
Von Ausnahmen abgesehen, erfordert die McCORMACK-Reaktion beträchtliche Reaktionszeiten (einige Tage bis mehrere Wochen); dabei sind

Dibromphosphane reaktiver als entsprechende Chlorverbindungen.

3.2 Reduktion von 1-Halogenphospholenium-halogeniden zu Phospholenen

Die Synthese von Phospholenen ist durch eine Reduktion der Phospholen-1-oxide oder 1-Halogenphospholenium-halogenide möglich. Nach KORTE⁵³⁾ können 3- bzw. 2-Phospholen-1-oxide mit Trichlorsilan in Gegenwart von tertiären Aminen zu entsprechenden 3- bzw. 2-Phospholenen reduziert werden (s. S. 43). Andererseits führt nach Arbeiten von QUIN^{46,47)} eine Reduktion mittels Magnesium in Tetrahydrofuran ebenfalls zu Phospholenen, in vielen Fällen aber liegen die Ausbeuten unter 50 %. Beide Methoden erfordern häufig lange Reaktionszeiten und erhöhte Temperaturen.

Für eine ergiebige Synthese chiraler Phospholene sind die in der Literatur angegebenen Vorschriften nicht gut geeignet. Deshalb erschien es zunächst notwendig, die Reduktion von 1-Chlor-1-methyl-3-phospholenium-chlorid (30)⁴⁷⁾ und 1-Chlor-1,3-dimethyl-3-phospholenium-chlorid (31)^{46,47)} zu 1-Methyl-3-phospholen (32) bzw. 1,3-Dimethyl-3-phospholen (33) mit aktivem Magnesium⁵⁵⁾ zu untersuchen.



Nach der Literatur⁵⁴⁾ können Reduktionen mit aktivem Magnesium unter relativ milden Bedingungen ablaufen. Die Resultate mehrerer Versuche zeigen, daß auch 1-Halogenphospholenium-halogenide wie 30 und 31 mit aktivem Magnesium, das nach BOGDANOVIC⁵⁵⁾ aus Magnesiumhydrid zugänglich ist, auf diese Weise zu 3-Phospholenen (32 bzw. 33) reduziert werden. Bei niedrigeren Reaktionstemperaturen sind so gegenüber bisher beschriebenen Reduktionen mit normalem Magnesium^{46,47)} wesentlich höhere Ausbeuten zu erreichen (s. Tab. 3).

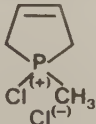
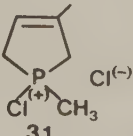
Phospholenium halogenid	Reaktionstemperatur		Ausbeute	
	Mg*	norm. Mg	Mg*	norm. Mg
 30	—	~ 70°C	—	73 %
	10 - 25°C	—	80 - 90 %	—
	0 - 5°C	—	55 - 60 %	—
 31	~ 70°C	~ 70°C	75 - 80 %	39 - 46 %
	10 - 25°C	—	68 - 75 %	—

Tabelle 3: Vergleich der Reduktion von 1-Halogenphospholenium-halogenide mit aktivem und normalem Magnesium

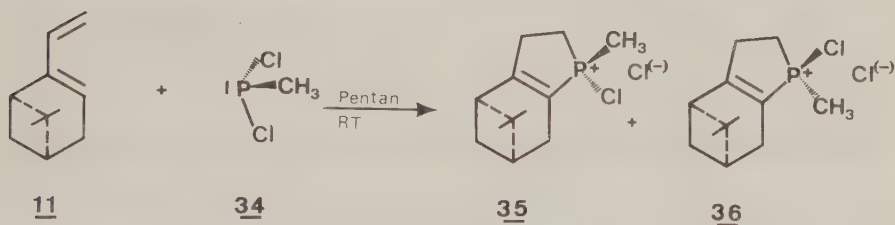
Bei den in folgenden Abschnitten beschriebenen Reduktionen von 1-Halogenphospholenium-halogeniden wird deshalb stets aktives Magnesium eingesetzt.

3.3 Umsetzung von (-)-(1R,5S)-Nopadien (11) mit Dihalogенmethylphosphanen

3.3.1 Synthese und Charakterisierung von (-)-(1R,5S,8R)- (40) und (-)-(1R,5R,8R)-5,9,9-Trimethyl-5- λ^3 -phosphatricyclo-[6.1.1.0^{2,6}]dec-2(6)-en (41)

(-)-(1R,5S)-Nopadien (11) sollte die notwendige strukturelle Voraussetzung besitzen, um eine cheletrope (4 + 2)-Cycloaddition mit Dihalogенmethylphosphanen einzugehen.

Bei der Umsetzung von 11 mit Dichlormethylphosphan (34) in Pentan fällt nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur in Ausbeuten von 70 % ein Gemisch aus (1R,5S,8R)- (35) und (1R,5R,8R)-5-Chlor-5,9,9-trimethyl-5- λ^4 -phosphoniatricyclo[6.1.1.0^{2,6}]dec-2(6)-en-chlorid (36) als weiße in Methylenchlorid gut lösliche Substanz an.



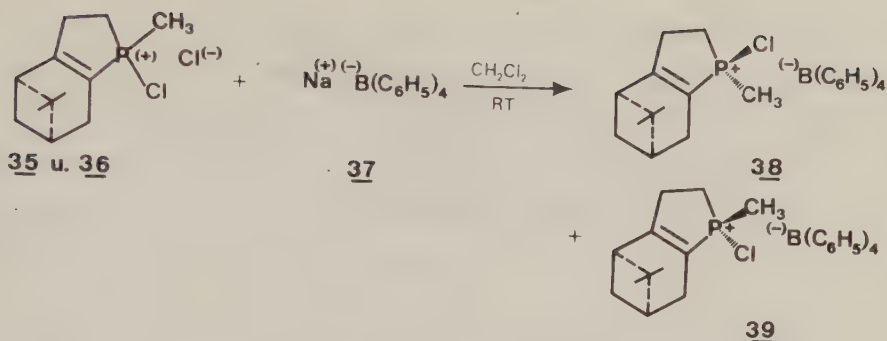
Hinweise auf die Struktur von 35 und 36 ergeben sich aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen. So ist auf Grund des Fehlens von Signalen olefinischer Protonen im ¹H-NMR-Spektrum der Doppelbindung nur die Stellung zwischen den C-Atomen 2 und 6 zuzuordnen. Im Verlauf der McCORMACK-Reaktion findet entsprechend Beobachtungen

von QUIN und HUNGER et al.^{50,56)} auch hier eine Isomerisierung der primär gebildeten 1-Chlor-3-phospholeniumchloride zu den 1-Chlor-2-phospholenium-chloriden 35 und 36 statt (vgl. Seite 20).

Eine Bestimmung des Verhältnisses der diastereomeren Verbindungen 35 und 36, die sich nur durch die Konfiguration am Phosphor unterscheiden, ist auf NMR-spektroskopischem Wege nicht möglich. Analog zu den Ausführungen auf Seite 19 - 20 erfolgt zwischen 35 und 36 eine Epimerisierung über pentakovalente Zwischenstufen, die auch bei tiefen Temperaturen im Vergleich zur NMR-Zeitskala sehr schnell abläuft. Deshalb kann in den ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren nur eine gemittelte Struktur beobachtet werden.

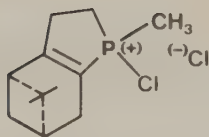
Nach CREMER⁵⁷⁾ lassen sich diastereomere 1-Halogenphosphetanium-Salze spektroskopisch nachweisen, wenn anstelle der Halogenide Verbindungen mit Anionen geringer Nucleophilie wie Tetrachloroaluminate⁵⁷⁾ oder wie hier Tetraphenylborate benutzt werden. In diesen Fällen tritt keine Epimerisierung mehr auf, weil pentakovalente Übergangsstufen nicht mehr ausgebildet werden können. Entsprechend sollten sich auch 1-Halogenphospholenium-Salze verhalten.

Wird eine Lösung von 35 und 36 mit Natriumtetraphenylborat (Kaliginost) (37) umgesetzt, so erhält man als amorphen Feststoff ein Gemisch der 1-Halogenphospholenium-tetraphenylborate 38 und 39.

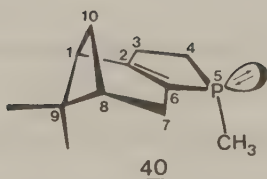


Das ^{31}P -Spektrum dieses Gemisches zeigt nun wie erwartet zwei Resonanzsignale bei $\delta = 78.5$ und 77.9 ppm im Verhältnis von $\sim 1 : 2$. Auch die Ergebnisse der ^1H -NMR-Studien deuten auf das Vorliegen zweier diastereomerer Verbindungen hin. Im Gegensatz zu 35 und 36 sind hier gepaarte Aufspaltungen signifikanter Monitorpeaks, wie der der Methylgruppen am Phosphor ($\delta = 1.61$ und 1.4 ppm; jeweils ein Dublett) und im Pinengerüst ($\delta = 1.32$ bzw. 0.65 ppm und 1.38 bzw. 0.94 ppm) zu beobachten.

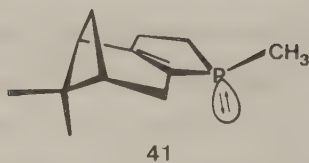
Die Reduktion der 1-Chlor-2-phospholenium-chloride 35 und 36 mit aktivem Magnesium in Tetrahydrofuran bei Temperaturen zwischen 0°C und 25°C führt in 80 % Ausbeute zu einem Gemisch von $(-)-(1R,5S,8R)-$ (40) und $(-)-(1R,5R,8R)-5,9,9$ -Trimethyl-5- λ^3 -phosphatricyclo-[6.1.1.0 2,6]dec-2(6)-en (41).



35 u. 36



+

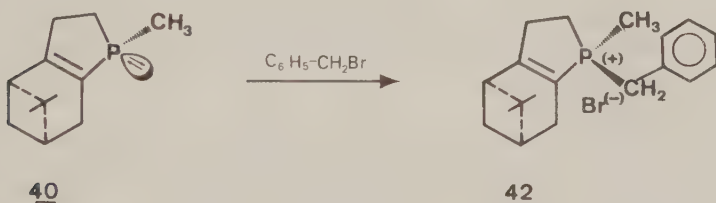


Die Differenz der Retentionszeiten in einer Silikonölsäule ermöglicht eine einwandfreie gaschromatographische Trennung; hieraus läßt sich für das Gemisch 40 und 41 ein Verhältnis von ca. 1 : 1 bestimmen. Dieser Wert findet eine Bestätigung durch das ³¹P-NMR-Spektrum, in dem zwei Resonanzsignale gleicher Intensität bei $\delta = -12.4$ und -15.1 ppm auftreten. Durch Destillation an einer Spaltrohrkolonne können 40 und 41 getrennt werden. Beide Verbindungen sind farblose Flüssigkeiten von typischem Phosphangeruch, die bereits an der Luft einer Oxidation unterliegen. Sowohl 40 ($[\alpha]_D^{22} = -66.45$) als auch 41 ($[\alpha]_D^{22} = -0.327$) sind optisch aktiv.

Die IR-Spektren der diastereomeren 2-Phospholene 40 und 41 zeigen, abgesehen von geringen Intensitätsdifferenzen, keine signifikanten Unterschiede in der Lage der Banden; für die C=C-Valenzschwingung wird jeweils ein Wert von 1618 cm^{-1} beobachtet.

Die ^{13}C -NMR-Spektren von 40 und 41 entsprechen der vorgeschlagenen Konstitution, erlauben jedoch wegen der geringen Unterschiede keine Zuordnung der Konfiguration am P-Atom. Diese kann aber mittels der ^1H -NMR-Spektroskopie getroffen werden; an Hand Kern-Overhauser-Experimente lassen sich die diastereotopen Protonen von 40 und 41 eindeutig unterscheiden.

Zwecks Überprüfung der Aussagen der ^1H -NMR-Untersuchungen wurde 40 mit Benzylbromid zu kristallisiertem (1R,5S,8R)-5-Benzyl-5,9,9-trimethyl-5- λ^4 -phosphoniatricyclo[6.1.1.0^{2,6}]dec-2(6)-en-bromid (42) umgesetzt und von dieser Verbindung eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt.



In Abbildung 3 ist die so ermittelte Struktur wiedergegeben. Sie bestätigt die für 40 aus ^1H -NMR-Untersuchungen abgeleitete Struktur, insbesondere die Konfiguration am P-Atom.

Nach Arbeiten von HORNER⁵⁸⁾ verläuft die Alkylierung tertiärer Phosphane unter Retention der Konfiguration am Phosphor, so daß die Position der Methylgruppe am P-Atom von 40 der von 42 entspricht. Weiterhin ergibt sich hieraus für 40 die absolute Konfiguration (1R,5S,8R). Damit ist auch für 41 die absolute Konfiguration

tion (1R,5R,8R) determiniert.

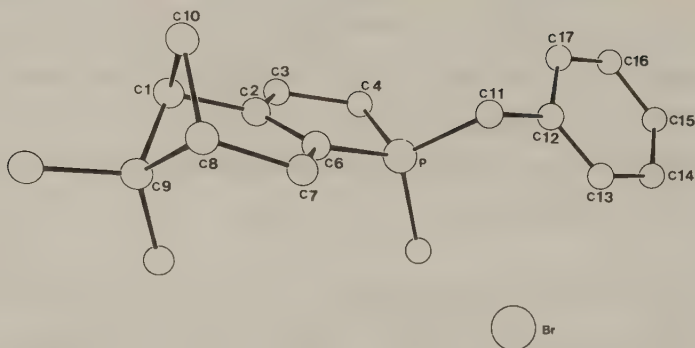
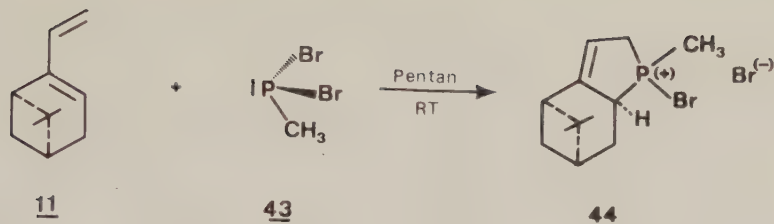


Abb. 3: Röntgenographisch ermittelte Struktur von 42

3.3.2 Synthese von (+)-(1R,5S,6S,8R)- (45) und (-)-(1R,5R,6S,8R)-
5,9,9-Trimethyl-5- λ^3 -phosphatricyclo[6.1.1.0^{2,6}]dec-2(3)-
en (46)

Während die Reduktion von 1-Chlorphospholenium-chloriden zumeist zu 2-Phospholenen führt, können in vielen Fällen aus 1-Bromphospholenium-bromiden 3-Phospholene synthetisiert werden^{59,60}.

(-)-Nopadien (11) zeichnet sich bei der McCORMACK-Reaktion mit Dibrommethylphosphan (43), das aus Phosphor(III)bromid und Dichlormethylphosphan präparativ zugänglich ist⁶¹), durch eine sehr hohe Reaktivität aus. Unmittelbar nach der Zugabe von 43 zu einer Lösung von 11 in Pentan beginnt die Abscheidung eines weißen Niederschlags der 1-Brom-3-phospholenium-bromide 44. Mehrmaliges Abfiltrieren des ausgefallenen Feststoffs gestattet es, innerhalb von 4 Tagen eine Ausbeute von etwa 80 % zu erreichen.



Wegen der Schwerlöslichkeit von 44 in den gängigen organischen Lösungsmitteln steht bisher eine genaue Strukturaufklärung aus. Die Ergebnisse der Reduktion (s. u.) und der im Abschnitt 3.3.3.2 beschriebenen Hydrolyse von 44 lassen jedoch eindeutige Schlußfolgerungen zu.

Die Reduktion von 44 mit aktivem Magnesium in Tetrahydrofuran bei $0 - 25^{\circ}\text{C}$ führt in Ausbeuten von 80 - 87 % zu einem Gemisch von 16 % (+)-(1R,5S,6S,8R)- (45) und 83 % (-)-(1R,5R,6S,8R)-5,9,9-Tri-methyl-5- λ^3 -phosphatricyclo[6.1.1.0^{2,6}]dec-2(3)-en (46); in Spuren sind zwei weitere Verbindungen enthalten, denen möglicherweise die Strukturen 47 und 48 zukommen. Die gaschromatographisch bestimmte Zusammensetzung wird wiederum durch das ^{31}P -Spektrum des Gemisches bestätigt (s. Abb. 4).

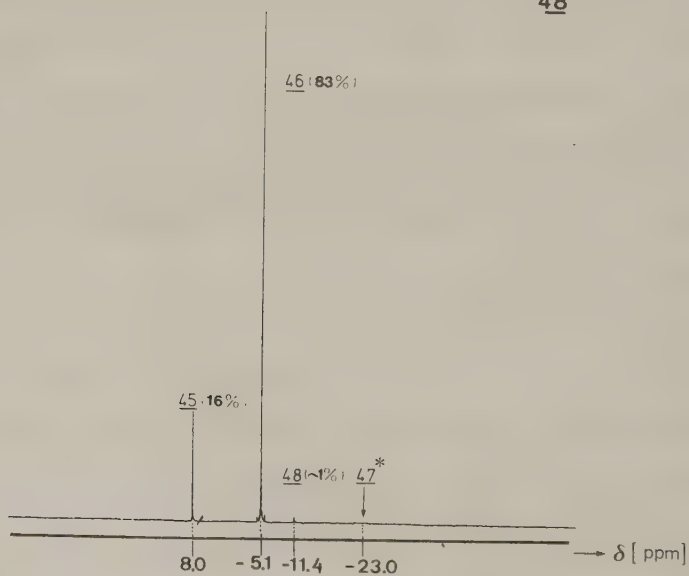
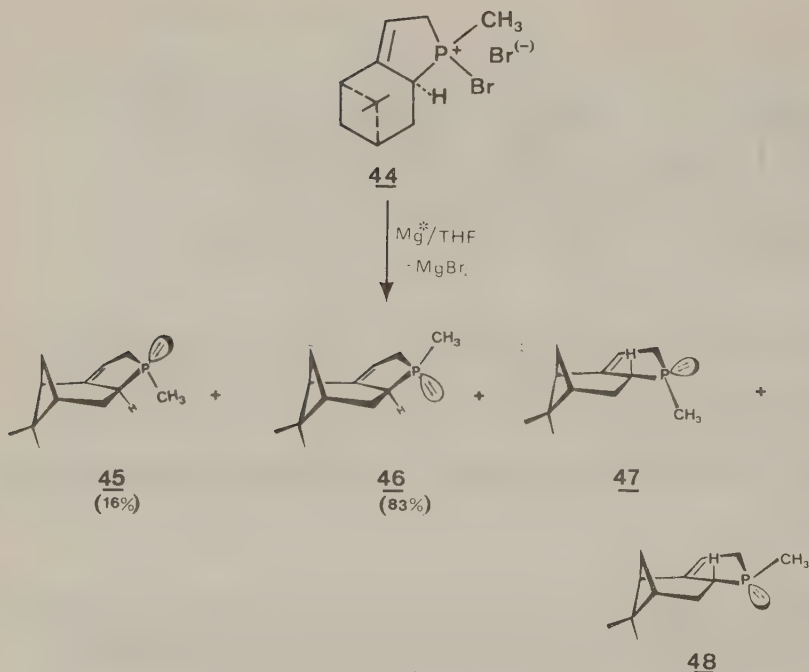


Abb. 4: ^{31}P -NMR-Spektrum der 5,9,9-Trimethyl-5- λ^3 -phosphatricyclo-[6.1.1.0^{2,6}]dec-2(3)ene **45** - **48**

* Vermutung (Hinweise aus GC/MS-Kopplungen)

Bei der Reaktion von 11 mit 43 wird eine Diastereoselektivität von etwa 99 % erreicht; der Angriff erfolgt von der sterisch weniger gehinderten Seite unter Bildung von 45 und 46 (ähnliche Befunde ergeben sich bei vielen Reaktionen am α - bzw. β -Pinen-System⁶²). Eine Isomerisierung zu den 2-Phospholenen wird unter diesen Reaktionsbedingungen nicht beobachtet. Durch Destillation an einer Spaltrohrkolonne konnten 45 und 46 jeweils in reiner Form (> 99 %) isoliert werden. Beide Verbindungen sind farblose Flüssigkeiten und optisch aktiv (45 $[\alpha]_D^{22} = +35.08$ bzw. 46 $[\alpha]_D^{22} = -124.92$ (unverdünnt)).

Die Struktur von 45 und 46 folgt aus den IR- sowie ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren (Einzeldata vgl. Exp. Teil). So beobachtet man in den ^1H -NMR-Spektren Signale bei $\delta = 5.24$ und 5.22 ppm (jeweils 1 H, Multiplett), die die Lage der C=C-Doppelbindung, unter Berücksichtigung der Kopplungskonstanten J_{HH} bzw. J_{HP} , eindeutig belegen. NOE- und heteronukleare Doppelresonanz-Experimente erlauben zwar eine Aussage zur Konfiguration der neugeschaffenen Asymmetriezentren (P-5 und C-6), jedoch brachte erst eine Röntgenstrukturanalyse eines aus 46 hergestellten Tetrakis(3-phospholen)nickel(0)-Komplexes 62 (s. Abschnitt 3.4) eine endgültige Konfigurationszuordnung. Danach ergibt sich für 46 die in Abbildung 5 wiedergegebene Struktur, aus der auch die absolute Konfiguration (1R,5R,6S,8R) ersichtlich ist. Entsprechend hat 45 dann die absolute Konfiguration (1R,5S,6S,8R).

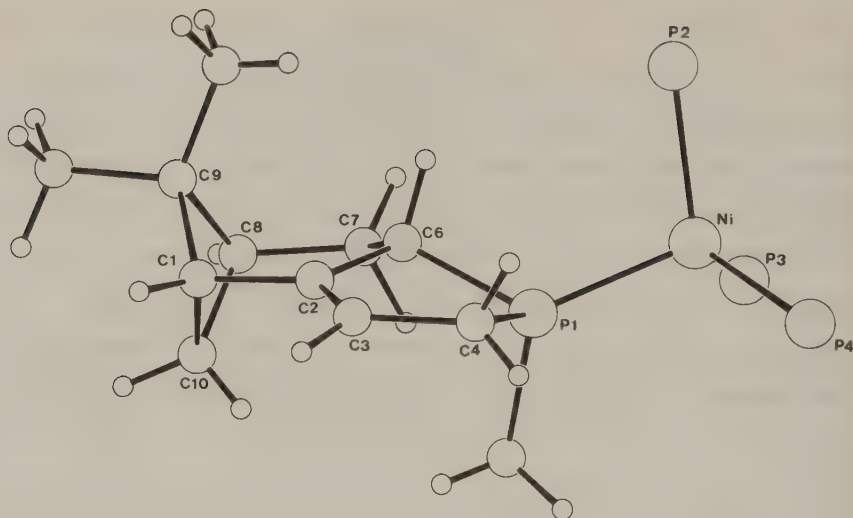


Abb. 5: Röntgenographisch ermittelte Struktur von 62 (Ausschnitt)

3.3.3 Darstellung von $(-)-(1S,2R,5R,6S,8R)-5,9,9$ -Trimethyl-5- λ^3 -phosphatricyclo[6.1.1.0^{2,6}] decan (52)

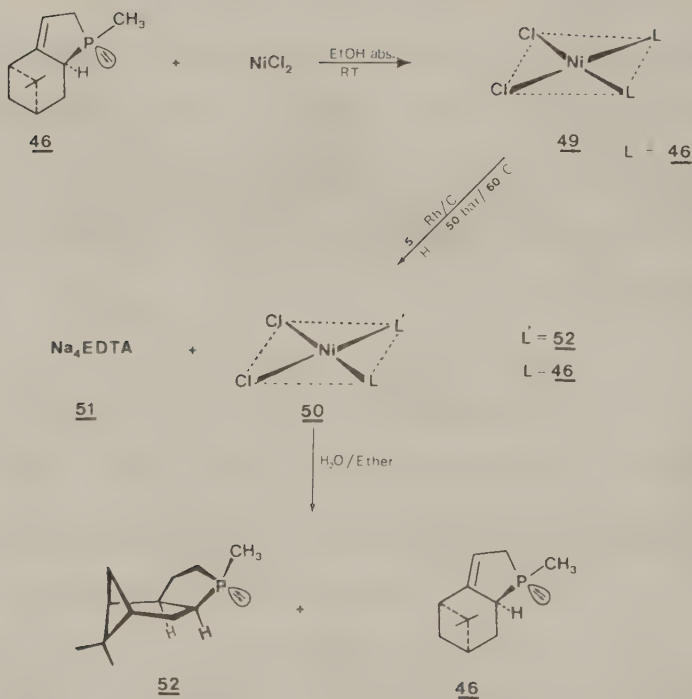
3.3.3.1 Hydrierung von $(-)-(1R,5R,6S,8R)-5,9,9$ -Trimethyl-5- λ^3 -phosphatricyclo[6.1.1.0^{2,6}]dec-2(3)-en (46)

Eine direkte Hydrierung der Doppelbindung von Phospholenen ist infolge einer Desaktivierung des Kontaktes⁶³⁾ durch die Substrate bisher nicht gelungen. Nach QUIN^{64,65)} kann eine Vergiftung des Katalysators vermieden werden, wenn entweder von Phospholenoxiden oder Komplexen mit Nickel(II)-chlorid bzw. -bromid ausgegangen wird. Eine heterogene Hydrierung der Phospholen-Nickel-Komplexe gelingt z. B. mit Palladium als Katalysator bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bis 3,3 bar; in vielen Fällen⁶⁵⁾ ist die Hydrierung

allerdings erst nach 3 bis 10 Tagen beendet.

In Anlehnung an die Arbeiten von QUIN wurde 46 in Ethanol mit wasserfreiem Nickel(II)-chlorid umgesetzt. Dabei bildete sich der Komplex 49, der jedoch nicht isoliert, sondern sogleich in Ethanol hydriert wurde. (Komplexe des Typs 49 mit 1-Benzyl-3-phospholen als Ligand sind in der Literatur⁶⁶⁾ beschrieben und röntgenographisch aufgeklärt worden.)

Versuche zur Hydrierung von 49 in Gegenwart von Raney-Nickel, Platindioxid oder Palladium führten auch unter extremen Bedingungen - hoher Druck und hohe Temperaturen - nicht zum Ziel. Wird aber die katalytische Hydrierung von 49 in Gegenwart von Rhodium vorgenommen, so kann nach 3 Tagen bei 50 bar und 60 °C zu 72 % eine Reduktion der Doppelbindung erreicht werden. Dabei entsteht der Komplex 50. Wird dieser mit dem Tetranatriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure (Na_4EDTA) (51) in heterogener Phase behandelt, erhält man neben unverändertem 46 überwiegend (-)-(1S,2R,5R,6S,8R)-5,9,9-Trimethyl-5- λ^3 -phosphatricyclo[6.1.1.0^{2,6}]decan (52). Durch Destillation an einer Spaltrohrkolonne konnte aus diesem Gemisch das optisch reine Phospholan 52 in 99proz. Reinheit abgetrennt werden ($[\alpha]_D^{22} = -152.91$).



Aus dem ^1H -NMR-Spektrum, in dem keine Signale für olefinische Protonen vorhanden sind, ist ersichtlich, daß es sich bei 52 um ein Phospholan handelt. Dies wird auch durch das IR-Spektrum belegt, in dem keine Absorption für eine $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung auftritt.

Unter der Voraussetzung, daß die katalytische Hydrierung in Gegenwart von Übergangsmetallen wie in analogen Fällen als cis-Addition⁶⁷⁾ erfolgt, könnten aus 46 die diastereomeren Phospholane 52 und 53 gebildet werden. Unter den gewählten Bedingungen entsteht,

nach ^{31}P -NMR-spektroskopischer Untersuchung nur ein Diastereomeres ($\delta = -17.9$ ppm).

Die aus dem 400-MHz- ^1H -NMR-Spektrum bestimmten Kopplungskonstanten $^3J_{\text{HH}}$ gestatten keine Unterscheidung zwischen 52 und 53. Wegen Überlappung der Liniensätze einiger Protonen ist eine quantitative Aussage zur Position von H^2 über $^3J_{\text{HH}}$ nicht möglich. Wie aus dem in Abbildung 6 dargestellten NEWMAN-Projektionen ersichtlich ist, nehmen die Protonen H^2 und H^6 eine syn-periplanare ($\varnothing \approx 0^\circ$) und in 53 eine anti-periplanare ($\varnothing \approx 180^\circ$) Position ein. Nach der KARPLUS-CONROY-Beziehung⁶⁸⁾ sind bei Torsionswinkeln von $\varnothing = 0^\circ$ und $\varnothing = 180^\circ$ die Kopplungskonstanten $^3J_{\text{HH}}$ etwa gleich, so daß auch hier keine Möglichkeit zur Untersuchung besteht; NOE-Experimente weisen jedoch mit großer Wahrscheinlichkeit darauf hin, daß dem erhaltenen Phospholan die Struktur 52 zukommt. Dies wird durch eine Röntgenstrukturanalyse des aus 52 dargestellten Tetrakisphospholannickel(0)-Komplexes 61 bestätigt, die zugleich die absolute Konfiguration (1S,2R,5R,6S,8R) von 52 determiniert (s. Abb. 7 ; vgl. auch Abschnitt 3.4).

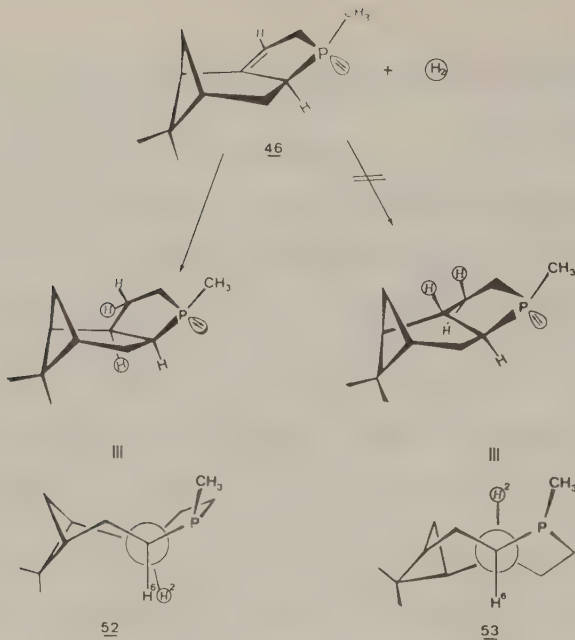


Abb. 6: stereochemischer Ablauf der Hydrierung an $(-)-(1R,5R,6S,8R)-5,9,9\text{-Trimethyl-}5\text{-}\lambda^3\text{-phosphatricyclo [6.1.1.0}^{2,6}\text{]dec-2(3)-en (46)}$

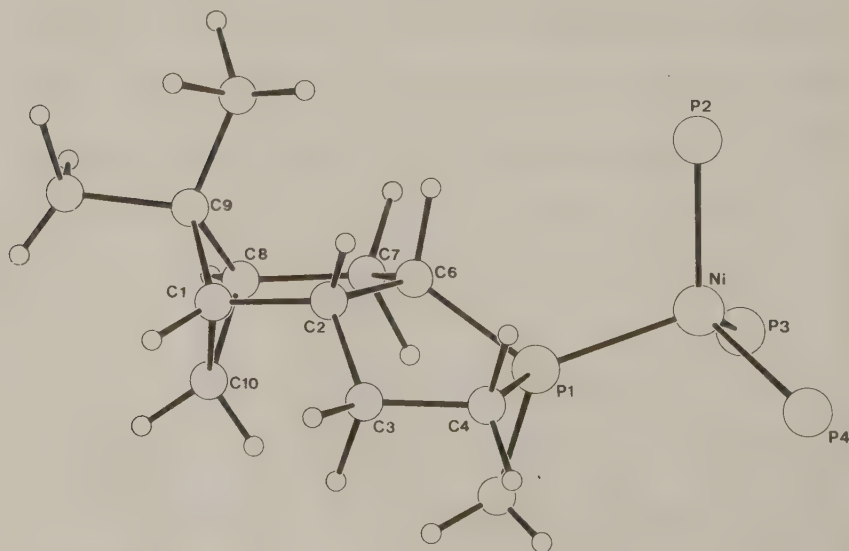


Abb. 7: Röntgenographisch ermittelte Struktur des Tetrakis-52-nickel(0) (61) (Ausschnitt)

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß bei der Hydrierung von 46 der Angriff an C(2) nicht von der der geminalen Dimethylanordnung abgewandten Seite erfolgt (s. Abb. 6), wie das sonst bei cis-Additionen an das β -Pinen-System^{62b)} allgemein zu beobachten ist. Aus der Röntgenkristallstrukturanalyse des Tetrakis-46-Nickel(O)-Komplexes 62 ist ersichtlich (s. S. 48), daß im Unterschied zu bisher röntgenographisch untersuchten β -Pinen-Systemen wie z. B. 3-(N,N-Dimethylaminomethyl)- β -pinen-hydrobromid⁶⁹⁾ mit einem dihedralen Winkel zwischen den Ebenen C(1)-C(2)-C(4)-C(5) und C(2)-C(3)-C(4) von 152° der entsprechende dihedrale Winkel zwischen den Ebenen C(1)-C(2)-C(7)-C(8) und C(2)-C(6)-C(7) in 46 einen Wert von 165° hat (s. Abb. 8).

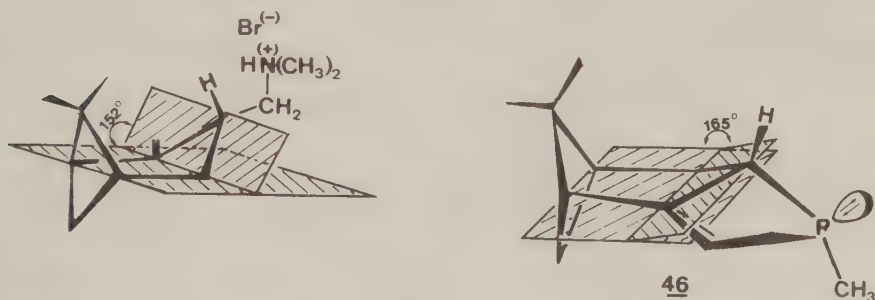


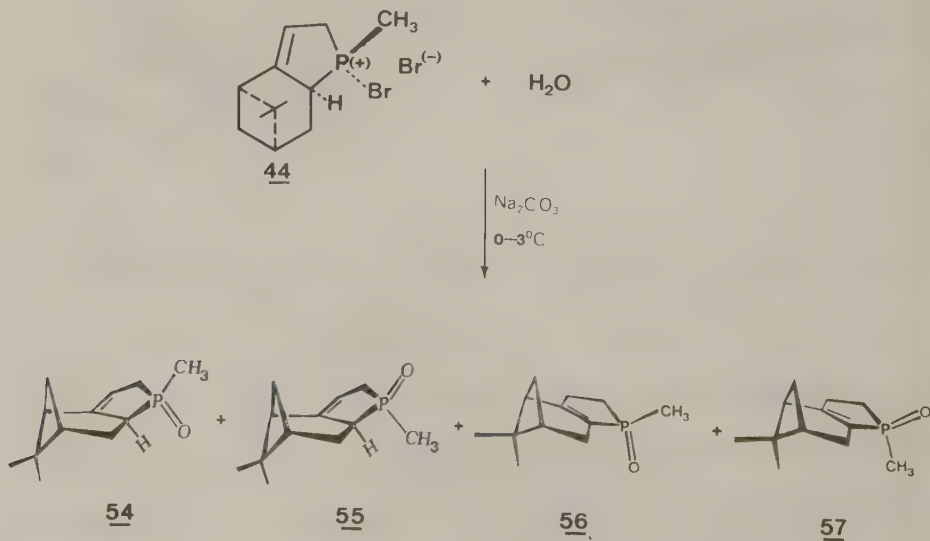
Abb. 8: Dihedrale Winkel (δ) von 46 und 3-(N,N-Dimethylaminomethyl)- β -pinenhydrobromid

Infolge dieser Einebnung wird die ansonsten zu beobachtende sterische Abschirmung der C=C-Bindung durch die geminale Dimethylanordnung signifikant vermindert. Darüberhinaus wird die der geminalen Dimethylanordnung abgewandte Seite in 46 durch die P- CH_3 -Gruppe abgeschirmt, so daß der zunächst überraschende Verlauf der Hydrierung

verständlich wird.

3.3.3.2 Darstellung und Hydrierung von $(-)-(1R,5S,6S,8R)-5,9,9$ -Trimethyl-5- λ^5 -phosphatricyclo[6.1.1.0^{2,6}]dec-2(3)-en-5-oxid (54)

Bei der Hydrolyse von 44 in Gegenwart von Natriumcarbonat entsteht zu 90 % $(-)-(1R,5S,6S,8R)-5,9,9$ -Trimethyl-5- λ^5 -phosphatricyclo[6.1.1.0^{2,6}]dec-2(3)-en-5-oxid (54); als Nebenprodukte fallen das diastereomere 3-Phospholenoxid 55 (~4 %) sowie die 2-Phospholenoxide 56 und 57 (~4 %) an. Nach einfacher Umkristallisation aus Ether ist 54 in 96proz. Reinheit erhältlich. Eine destillative Reinigung des anfallenden Gemisches ist wegen eintretender thermischer Isomerisierung nicht geeignet.



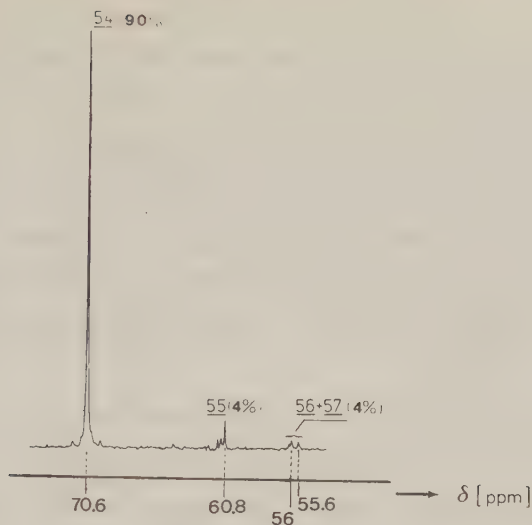


Abb. 9: ^{31}P -NMR-Spektrum: Produktverteilung der Phospholenoxide nach der Hydrolyse von 44 vor dem Umkristallisieren

Die Bestimmung der Isomerenverhältnisse erfolgt mittels der ^{31}P -NMR-Spektroskopie (s. Abb. 9). Die Absorption für 54 liegt bei $\delta = 70.6$ ppm; in den Isomeren 55 bis 57 wird der Phosphor um ca. 10 - 15 ppm mehr abgeschirmt. Die Zuordnung von 55, 56 und 57 ist durch Vergleich mit authentischen Substanzproben gesichert, die durch Hydrolyse des Gemisches der 1-Chlor-2-phospholenchloride 35 und 36 (56 und 57) bzw. durch Oxidation des 3-Phospholens 45 (55) hergestellt worden sind. Da die Oxidation tertiärer Phosphane unter Retention der Konfiguration am Phosphor abläuft⁵⁸⁾, ist die Struktur von 55 eindeutig.

Die Charakterisierung des Phospholenoxids 54 gelingt an Hand spektroskopischer Daten (MS, IR, ^1H - und ^{13}C -NMR). Aus den NOE-Experimenten erhält man Auskunft über die Konfiguration des P- und C-6-Atoms. Da 54 chirale Gruppierungen bekannter absoluter Konfiguration (C-1- und C-8-Atom) enthält, liefert die Interpretation der NMR-Spektren zwangsläufig die absolute Konfiguration von C-5 und C-6. Danach ergibt sich für 54 die absolute Konfiguration (1R,5S,6S,8R).

Überraschenderweise erfolgt die Hydrolyse des 5-Brom-3-phospholenium-bromids 44 mit einer deutlich höheren Diastereoselektivität (~92 %) als die Reduktion mit aktivem Magnesium (~66 %). Unter der Annahme, daß die Cycloaddition von 11 mit Methylidibromphosphan hoch stereoselektiv verläuft und die Bildung einer der P-diastereomeren Formen bevorzugt ist, kann man schließen, daß im Unterschied zu der Reduktion bei der Hydrolyse eine Epimerisierung am P-Atom von untergeordneter Bedeutung ist.

Typisch für viele Reaktionen an tetrakoordinierten Phosphorverbindungen (zusammenfassende Übersicht s. Lit.⁷⁰⁾) ist ein Verlauf über trigonal-bipyramidale Intermediate. Entsprechend sollte auch die Hydrolyse von 44, bei der zunächst ein nucleophiler Angriff durch Wasser erfolgt, zu einer trigonal-bipyridinalen Zwischenstufe führen (s. Abb. 10). Dabei sollte analog zu Untersuchungen von WESTHEIMER et al.^{71,73)} über die Hydrolyse von Alkoxy-dioxaphospholenen und -oxaphospholanen das Wassermolekül zunächst eine apikale Position einnehmen, die durch sog. "face attack"^{70,72)} erreicht wird. Nach den Regeln⁷¹⁻⁷⁵⁾ zur Ausbildung trigonal-bipyridinaler Phosphorverbindungen ist die Bildung von 54 nur dann mög-

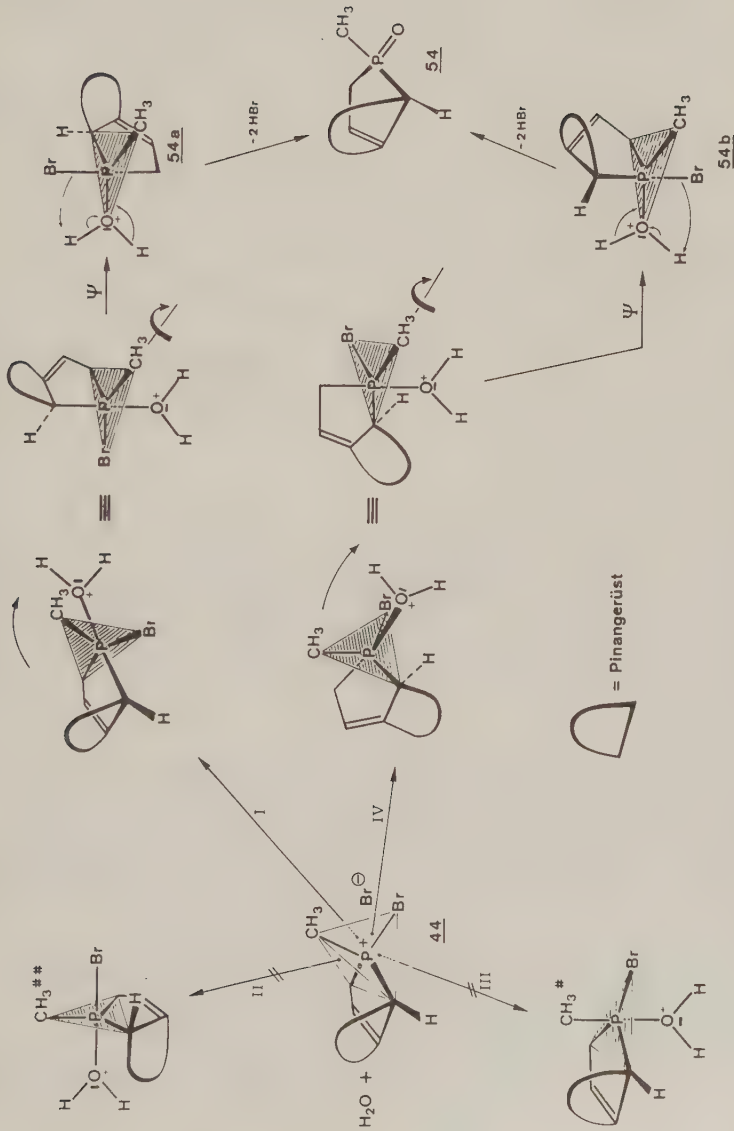


Abb. 10: Stereospezifische Hydrolyse von Brom-3-phospholienium-bromid 44
 zu (-) (1R,5S,6S,8R)-5,9,9-Trimethyl-5- λ^5 -phosphatricyclo[6.1.1.0^{2,6}]dec-2(3)-en-5-oxid (54)
 * nach Regel b) verboten ** nach Regel b) + c) verboten

lich, wenn a) der Angriff des Wassers von der sterisch günstigsten Seite erfolgt,

b) die C-Atome 4 und 6 des Phospholenrings eine äquatoriale bzw. apikale Position^{71,75)} besetzen,

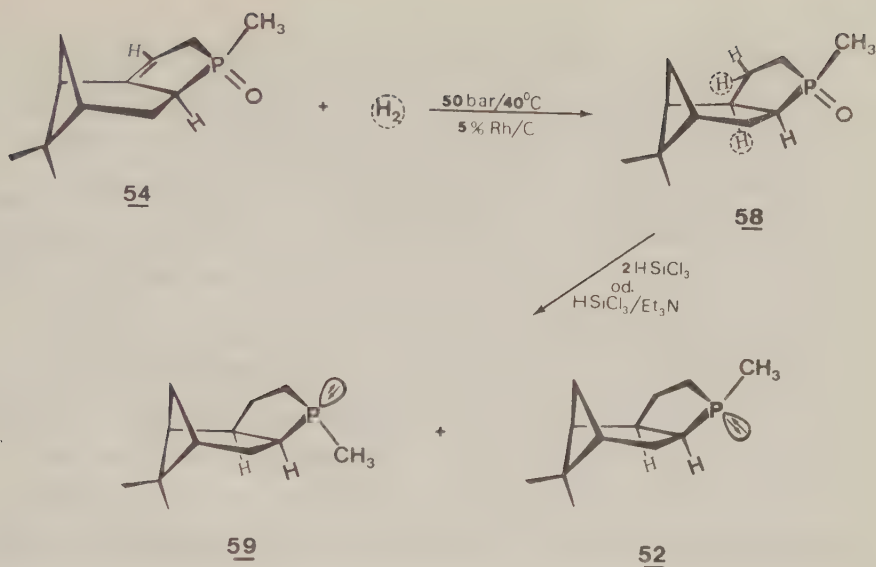
c) die P-CH₃-Gruppe eine äquatoriale Position einnimmt,

d) die Abspaltung des Bromidions aus einer apikalen Position erfolgt.

Unter Beachtung dieser Voraussetzungen kann 54 auf den in Abbildung 10 dargestellten Reaktionswegen I und IV entstehen; dabei müssen die Intermediate 54a und 54b aus einer Pseudo-Rotation⁷⁶⁾ um die P-Methyl-Achse hervorgegangen sein.

Unter der Voraussetzung, daß die Hydrolyse von 1-Halogenphospholenium-halogeniden analog zu anderen nucleophilen Reaktionen an tetrakoordinierten P-Verbindungen nach dem diskutierten Mechanismus abläuft, kommt danach 44 die in Abb. 10 aufgezeigte Struktur zu.

Eine Hydrierung von 54 mit Katalysatoren wie Raney-Nickel, Platindioxid oder Palladium ist auch unter extremen Bedingungen nicht durchführbar. Sie gelingt allerdings in Gegenwart von Rhodium bei 50 bar und 40 °C. Als einheitliches Produkt wird dabei (-)-(1S,2R,5R,6S,8R)-5,9,9-Trimethyl-5-λ⁵-phosphatricyclo[6.1.1.0^{2,6}]decan-5-oxid (58) erhalten.



Aus dem ^1H -NMR-Spektrum konnte durch Anwendung der NOE-Methode die Konfiguration des C-Atoms 2 bestimmt werden. Danach ist H(2) syn-periplanar zu H(6). Somit erfolgt auch hier die Addition des Wasserstoffs von der der geminalen Dimethylanordnung zugewandten Seite des β -Pinen-Systems. Ein Vergleich der Konfiguration von C(2) mit den bereits bekannten absoluten Konfigurationen von C(1), C(6) und C(8) liefern für **58** die absolute Konfiguration (1S,2R,5R,6S,8R). Dem optisch aktiven Phospholanoxid **58** kommt ein spezifischer Drehwert von $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = -29.07$ zu.

Nach KORTE⁵²⁾ können tertiäre Phosphanoxide unter Verwendung von Silanen wie Trichlorsilan oder Triphenylsilan zu den entsprechenden Phosphanen reduziert werden.

Bei der Umsetzung von 58 mit Trichlorsilan wird neben geringen Mengen (1S,2R,5S,6S,8R)-5,9,9-Trimethyl-5- λ^3 -phosphatricyclo-[6.1.1.0^{2,6}]decan (59) (~2 %) in 96proz. Ausbeute (-)-(1S,2R,5R,6S,8R)-5,9,9-Trimethyl-5- λ^3 -phosphatricyclo[6.1.1.0^{2,6}]decan (52) erhalten. Die Reduktion erfolgt also unter Retention der Konfiguration am P-Atom. Ein gleichartiger Ablauf ist auch bei Reduktion in Gegenwart von Triethylamin zu beobachten; allerdings wurde in einem Versuch 52 und 59 im Verhältnis 18 : 82 gebildet, jedoch konnte dieses Ergebnis bisher nicht reproduziert werden. In diesem Zusammenhang sei darauf verwiesen, daß nach Untersuchungen von HORNER⁵⁸⁾ und MISLOW⁷⁷⁾ bei der Reduktion von aliphatischen Phosphanoxiden mit Trichlorsilan in Gegenwart von Triethylamin Inversion erfolgt.

Die Struktur von 52 ist durch Vergleich der physikalischen und spektroskopischen Daten mit dem durch Hydrierung von 49 erhaltenen Produkt gesichert (s. S. 35). 59 zeigt im ³¹P-NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta = 1.4$ ppm. Aus dem ¹H-NMR-Spektrum folgt in Verbindung mit NOE-Experimenten die angegebene Konfiguration (1S,2R,5S,6S,8R).

3.4 Synthese und Röntgenkristallstrukturanalyse neuer Tetrakis- (phosphan)nickel(O)-Komplexe mit 40, 46 bzw. 52 als Phosphan- liganden

Die Synthese der Tetrakis(phosphan)nickel(O)-Komplexe mit den optisch aktiven Phosphanliganden 40, 46 und 52 ist im Zusammenhang mit der Konfigurationsaufklärung dieser Verbindungen von besonderem Interesse.

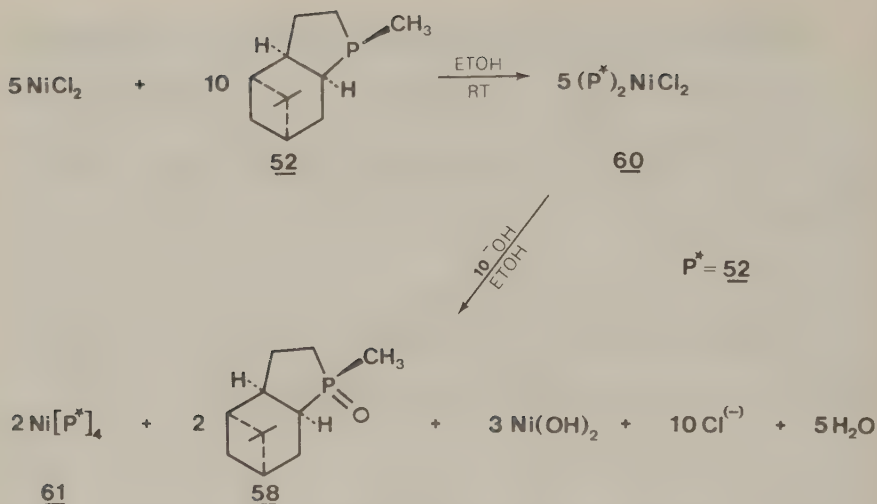
Seit der Entdeckung der Tetrakis(trichlorphosphan)- und Tetrakis(trifluorphosphan)nickel(0)-Verbindungen⁷⁸⁾ sind im Rahmen umfangreicher Untersuchungen über die π -Acceptorwirkung von Phosphanliganden eine große Zahl Tetrakis(phosphan)metall-Komplexe⁷⁹⁻⁸²⁾ hergestellt worden.

In sehr einfacher Weise sind derartige Nickel-Komplexe nach SCHMID-BAUR und KLEIN⁷⁹⁾ durch Umsetzung von Nickel(II)-Salzen mit Phosphanen in Gegenwart von Alkalimetallhydroxiden gemäß

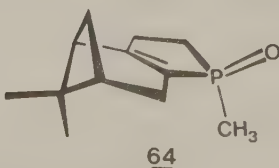


zugänglich.

Die Tetrakis(phosphenen)- bzw. -(phospholan)nickel(0)-Komplexe von 40, 46 und 52 können analog unter modifizierten Reaktionsbedingungen erhalten werden. So ergibt die Umsetzung des Phospholans 52 mit einer Suspension von Nickel(II)-chlorid in Ethanol zunächst ein lösliches Bis(phospholan)nickel(II)-dichlorid (60), das nicht isoliert worden ist. Bei der Zugabe von Natronlauge wird 60 zu Tetrakis(phospholan)nickel(0) (61) reduziert, gleichzeitig entsteht dabei auch das Phospholanoxid (58) (vgl. Abschn. 3.3.3.2). 61 fällt während der Reduktion aus der Lösung aus und liegt nach Umkristallisation aus Toluol in Form schwach gelber Prismen vor (Ausbeute 60 %), die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.



Auf analoge Weise werden aus 40 und 46 die Tetrakis(phosphenen)-nickel(O)-Komplexe (62) bzw. (63) erhalten; als Oxidationsprodukte entstehen hier die Phosphenoxide 54 (s. Abschn. 3.3.3.2) bzw. 64. Die Struktur von 64 folgt aus ^1H -NMR-Daten (NOE-Untersuchung).



Wie bei der Oxidation von Phosphanen mittels H_2O_2 ⁵⁸⁾ erfolgt die Bildung der Phosphanoxide bei diesem Redox-Prozeß unter Retention der Konfiguration am P-Atom.

Die Komplexe 61 - 63 sind im Gegensatz zu Tetrakis(trimethylphosphan)nickel(0) an der Luft relativ stabil und zersetzen sich erst im Verlauf einiger Stunden.

Die Massenspektren von 61, 62 und 63 zeigen nur das Fragmentierungsschema der Liganden; die Komplexe zerfallen offenbar unter den gegebenen Bedingungen. Auch die ^1H -NMR-Spektren der Komplexe sind denen der freien Liganden sehr ähnlich, jedoch beobachtet man infolge einer verringerten Abschirmung für alle Protonen größere δ -Werte sowie kleinere Kopplungskonstanten. Die ^{31}P -NMR-Spektren der Komplexe sind von denen der freien Liganden deutlich unterschieden; die Signale sind um 37 bis 46 ppm nach niedrigerer Feldstärke verschoben. Diese Verschiebungsdifferenzen sind etwa von gleicher Größe wie für $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4 - \text{PF}_3$ und $\text{Ni}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_4 - \text{P}(\text{CH}_3)_3$ ⁷⁹⁾.

Hinweise für ein Gleichgewicht zwischen Tetrakis(phosphan)nickel(0)- und Tris(phosphan)nickel(0)-Komplexen, wie es von WILKE et al. ⁸¹⁾ am Beispiel des Tetrakis(triphenylphosphan)nickel(0) beobachtet worden ist, konnten im Temperaturbereich zwischen -80°C bis $+80^\circ\text{C}$ nicht erhalten werden.

In Abbildung 12 sind die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen von 61, 62 und 63 dargestellt. Daraus ist ersichtlich, daß die vier Liganden um das Nickelatom tetraedrisch angeordnet sind. Wie in Abb. 13 am Beispiel der Verbindung 62 schematisch wiedergegeben, nehmen die Liganden um das Phosphoratom dabei solche räumlichen Lagen ein, daß die sterische Wechselwirkungen zwischen den Substituenten auf ein Minimum reduziert werden.

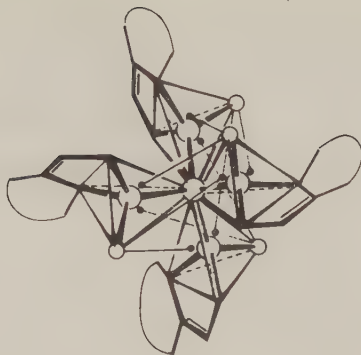


Abb. 13: Vereinfacht dargestellte Struktur von 62; tetraedrische Anordnung um die P-Atome und das Ni-Atom

Aus der Röntgenstrukturanalyse der Tetrakis(phosphan)nickel(0)-Komplexe 61 - 63 ergeben sich eindeutig die Struktur und absolute Konfiguration des Phosholans 52 und der Phosholene 40 sowie 46 (s. Abb. 12).

4. Katalytische Dimerisation von Olefinen

4.1 Katalytische Dimerisation von Propen

Optisch aktive Phospholene mit Phosphor- und Kohlenstoffatomen als Chiralitätszentren könnten sich als wirksame, Asymmetrie erzeugende Induktoren bei der Codimerisierung von prochiralen Olefinen erweisen. Bei den bisher beschriebenen Katalysen, in denen Phosphorliganden als Katalysatorkomponente dienen, ist den cyclischen Phosphanen, insbesondere den Phospholenen bzw. Phospholanen, wenig Beachtung geschenkt worden (vgl. jedoch Lit.⁸³).

Uns interessierte die Frage, welchen Einfluß ein Katalysatorsystem aus η^3 -Allylnickelhalogenid, Phospholen bzw. Phospholan sowie Alkylaluminiumhalogenid auf den Verlauf der homogen katalysierten Dimerisierung und Codimerisierung^{19,20,84,85} von Olefinen hat. Als Modellreaktion bot sich dabei die von WILKE et al.^{20,85} ausführlich untersuchte Dimerisation von Propen an, die gegebenenfalls Hinweise auf die steuernden Eigenschaften des neuen Katalysatorsystems liefern kann.

Im Zuge der Dimerisation von Propen können 12 Dimere gebildet werden, fünf Hexene, fünf 2-Methylpentene und zwei 2,3-Dimethylbutene. Bei Verwendung von Katalysatoren auf der Basis von η^3 -Allylnickelbromid und Ethylaluminiumdichlorid kann die Dimerisation durch Zusatz von Phosphanen in verschiedene Richtungen gesteuert werden, d. h. die Dimeren werden, je nach eingesetztem Phosphan, in wechselnden Mengen gebildet.

Wird Propen (65) in Chlorbenzol bei -45°C (-2°C) an einem Katalysator aus η^3 -Allylnickelbromid, Ethylaluminiumdichlorid und Phospholen (32, 33, 41, 45 oder 46) bzw. Phospholan (52) umgesetzt, so erhält man in Ausbeuten von 10 bis 88 % Gemische von Dimeren unterschiedlicher Zusammensetzung (vgl. Tabelle 4).

Wie aus Tabelle 4 ersichtlich, entsteht in Gegenwart von 1,3-Dimethyl-3-phospholen (33), der 2- bzw. 3-Phospholene 41, 45 und 46 und dem Phospholan 52 hauptsächlich (E)-4-Methylpent-2-en (67) (57 - 66 % der Dimeren), während in Anwesenheit von 1-Methyl-3-phospholen (32) vornehmlich 2-Methylpent-2-en (66) entsteht (~ 64 %); in allen Fällen treten ca. 11 bis 14 % (E)-Hex-2-en auf. Der Anteil weiterer Dimerer ist von untergeordneter Bedeutung.

Eine Interpretation der Versuchsergebnisse kann nur an Hand der Vorstellungen zum Mechanismus der Dimerisation von Propen an Nickel-Komplexen vorgenommen werden. Wie aus Schema 1 ersichtlich, laufen folgende Reaktionsschritte ab:

1. Ausbildung des Ni-H-Systems 68, die eigentlich katalytisch aktive Spezies, und Komplexierung von Propen;
2. Insertion des Komplexierten Propens in die Ni-H-Bindung unter Bildung von n-Propyl- bzw. Isopropylnickel 69 ($\text{Ni} \rightarrow \text{C}_1$ - bzw. $\rightarrow \text{C}_2$ -Addition);
3. Aktivierung eines weiteren Olefins durch Komplexierung;
4. Insertion von Propen (65) in die Ni-C-Bindung (70);

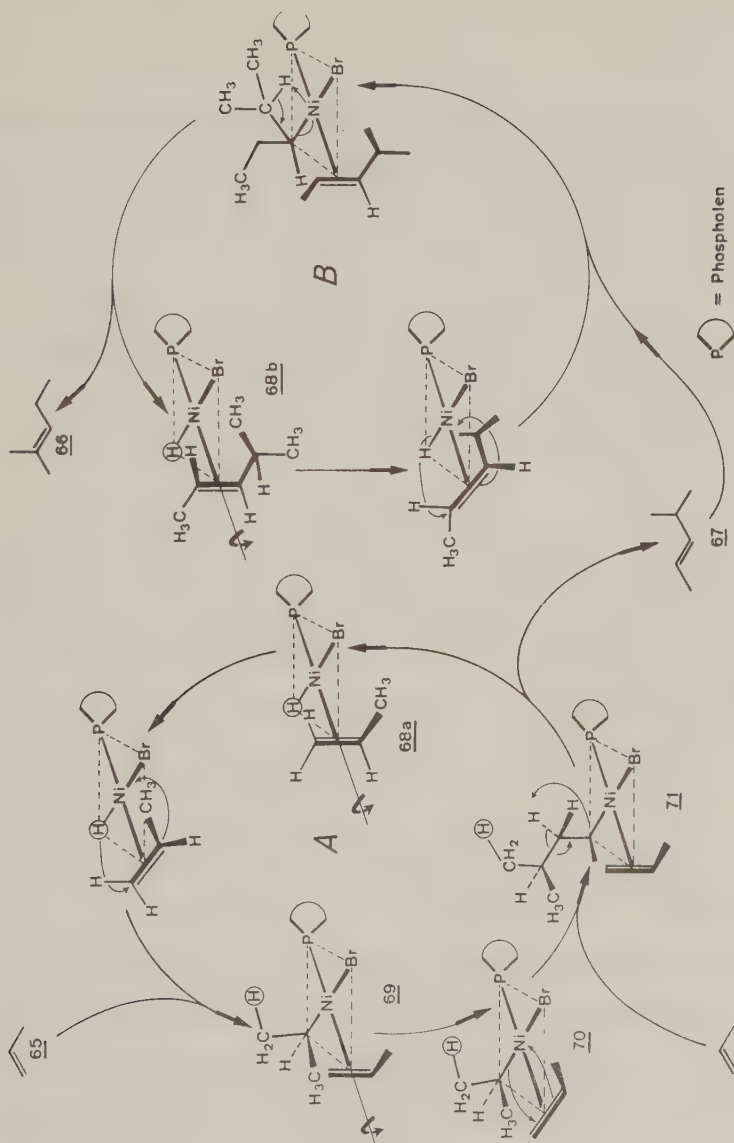
Ligand	Reak.- Zeit (h)	kat. Menge (mmol)	Propen- Umsatz (Mol)	Zusammensetzung der Dimeren *** [%]							Umsatz- zahl $\times 10^3$	
						** 	** 	** 	** 			
	6	0.6	55 (1.7)	9.32	4.42	3.5	63.82	11.77	2.49	2.01	0.79	2.8
	4	$3.6 \cdot 10^{-3}$	10 (0.35)	63.85	0.57	1.07	2.12	13.09	0.05	2.9	3.31	97.2
	1.5	0.1	61 (1.42)	65.86	0.94	2.83	6.48	11.32	0.1	2.0	5.1	14.2
	1	1	88 (2.0)	57.3	2.09	3.3	12.3	11.7	0.4	1.87	4.68	2.0
	1	0.14	19 (0.4)	60.3	0.34	3.81	8.98	14.4	0.44	3.1	5.04	2.9
	1	1	19.3 (0.42)	63.8	2.4	1.64	2.82	11.1	0.07	2.47	5.0	0.4
	1	2	58 g (0.7)	52.3	8.5	2.2	10.8	7.8	0.5	1.4	10.4	0.35
	1	2	400 g (4.8)	8.5	5.4	2.5	65.5	6.0	7.7	1.4	0.8	2.4

Tabelle 4: Bildung von Dimeren aus Propen unter der katalytischen Wirkung phosphanmodifiziertem η^3 -Allyl-nickelbromid und Ethylaluminiumdichlorid bei -45°C (+ 3°C)

* siehe Lit. 20)

*** Die an 100% fehlenden Mengen sind die restlichen Dimeren; anfallende Spuren von Oligomeren wurden nicht näher bestimmt.

** Isomerisierungsprodukte



Schema 1 : Synthescyclen für die Bildung von trans-4-Methylpent-2-en (66) $\rightarrow$ A
und 2-Methylpent-2-en (66) $\rightarrow$ B (Isomerisierung von 67)

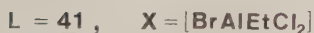
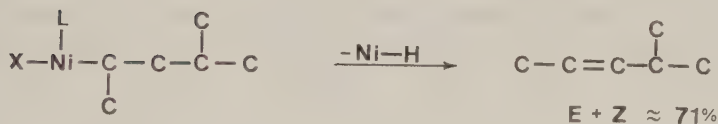
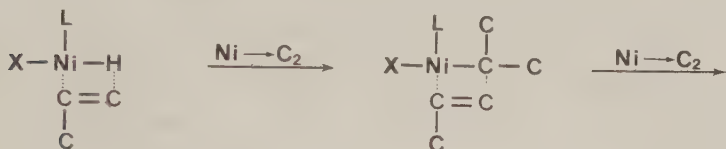
5. Abspaltung des Dimerisationsproduktes (71) durch β -H-Eliminierung und Rückbildung der Ni-H-Spezies.

KARMANN hat in umfangreichen Versuchsreihen den steuernden Einfluß einer großen Zahl unterschiedlicher Phosphane auf die Propendimerisation untersucht. Unverkennbar zeigte sich die allgemeine Tendenz, daß mit wachsendem sterischen Anspruch der Substituenten am Phosphoratom die $\text{Ni} \rightarrow \text{C}_1$ -Addition gefördert und eine Isomerisierung zurückgedrängt wird; einige Fälle deuteten darauf hin, daß Basizität und sterische Hinderung (Korrelation mit den Taft-Konstanten⁸⁷⁾) entgegengesetzte Effekte hervorrufen können.

In diesem Sinne können jetzt die in Tabelle 4 aufgeführten Ergebnisse einer qualitativen Betrachtung unterzogen werden. So verhält sich das völlig unsubstituierte 1-Methyl-3-phospholen (32) analog dem Trimethylphosphan, das einen stark isomerisierenden Katalysator liefert. Eine einfache Substitution am Ring wie beim 1,3-Dimethyl-3-phospholen (33) reicht schon aus, eine Isomerisierung zu unterbinden. Die Phosphorverbindungen 41, 45, 46 und 52 verhalten sich wie 33, d. h. sie üben auf das Isomerenverhältnis der entstehenden Dimeren keinen andersartigen Einfluß aus.

Die Befunde von KARMANN²⁰⁾ lehren, daß die Struktur der Dimeren vom Additionssinn sowohl im ersten Schritt (Ni-H an $\text{C}=\text{C}-\text{C}$) zum n-Propyl- ($\text{Ni} \rightarrow \text{C}_1$) bzw. iso-Propyl- ($\text{Ni} \rightarrow \text{C}_2$)-Nickel als auch im zweiten Schritt (Ni-C an $\text{C}=\text{C}-\text{C}$, wiederum $\text{Ni} \rightarrow \text{C}_1$ bzw. $\text{Ni} \rightarrow \text{C}_2$) abhängt.

Entgegen der Erwartung, daß bei großer Raumerfüllung des Phosphans, wie z. B. beim Isopropyl-di-tert-butylphosphan, im zweiten Schritt eine $\text{Ni} \rightarrow \text{C}_1$ -Addition bevorzugt wird, bildet sich hier hauptsächlich das Dimere 67, das aus einer 2fachen $\text{Ni} \rightarrow \text{C}_2$ -Addition resultieren muß, d. h. die hier untersuchten Phosphane begünstigen in beiden Additionsschritten eine $\text{Ni} \rightarrow \text{C}_2$ -Addition.



Diese tricyclischen Phospholene bzw. Phospholane bewirken somit einen außergewöhnlichen Steuerungseffekt bei der Dimerisation des Propylen, wie er bisher nur angenähert mit Bis(diphenylphosphino)-methan als Ligand beobachtet wurde²⁰⁾. Dieser Steuerungseffekt ist jedoch nicht mit der Raumerfüllung des Liganden korrelierbar. Damit ergeben sich interessante Perspektiven für die zu untersuchenden asymmetrischen Katalysen.

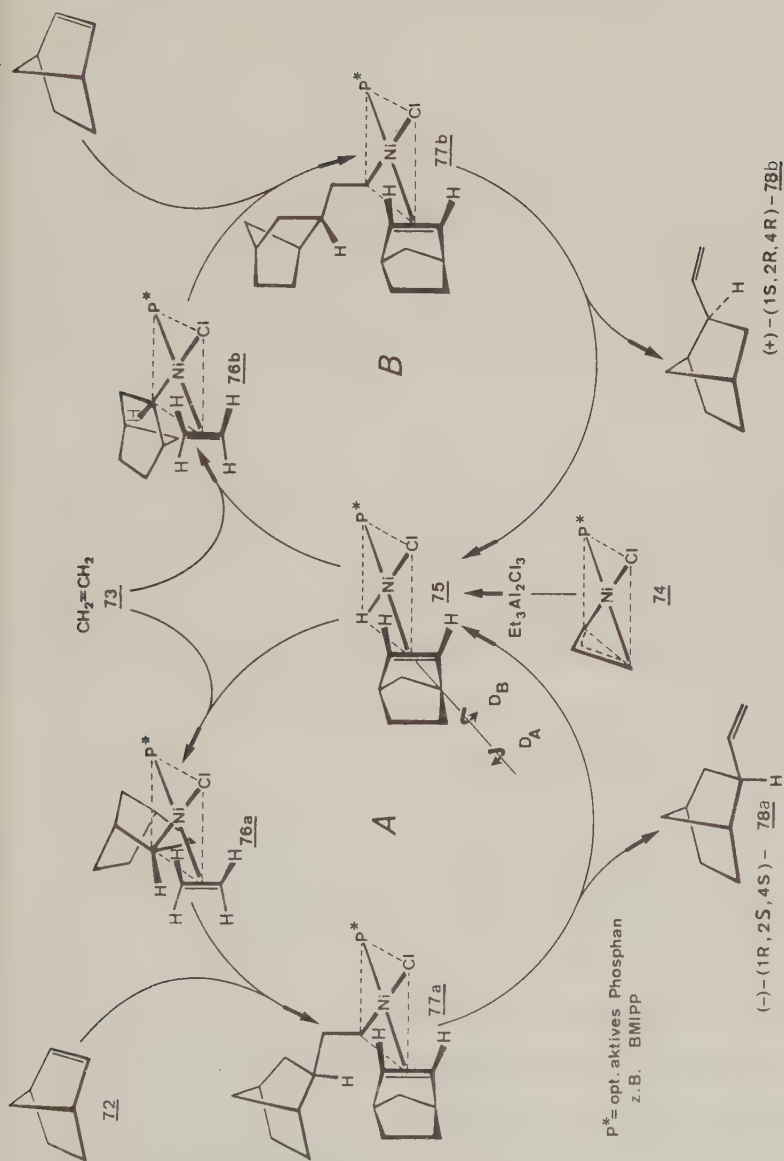
4.2 Optisch aktive Phosphorheterocyclen als induzierende Liganden bei der katalytischen Codimerisierung von Norbornen und Ethylen

4.2.1 Prinzip der asymmetrisch verlaufenden katalytischen C-C-Verknüpfung von Norbornen und Ethylen

Ziel der Versuche zu asymmetrisch verlaufenden Katalysen ist die möglichst effiziente Weitergabe der chiralen Information des Katalysators beim Neuaufbau von Asymmetriezentren. Differenziert der optisch aktive Katalysator zwischen den beiden Wegen, Vorder- und Rückseitenangriff auf ein prochirales Olefin, nur geringfügig, so ergeben sich Enantiomerenverhältnisse, die nicht weit von 50 : 50 abweichen (geringe optische Induktion). Starke Differenzierung zwischen den beiden Möglichkeiten drückt sich in hohen Enantiomerenüberschüssen aus (hohe optische Induktion). Das Ziel der asymmetrischen Katalyse ist es, der 100proz. Stereospezifität möglich nahe-zukommen.

Katalysiert man die Codimerisierung von Norbornen (72) und Ethylen (73) nach Schema 2 mit dem optisch aktiven η^3 -Allylnickelchlorid-Bismenthylisopropylphosphan-Komplex (74) in Gegenwart der Lewis-säure Aluminiumsesquichlorid, so bilden sich in der Koordinations-sphäre des durch den optisch aktiven Phosphanliganden chiral modifizierten Nickels die beiden Enantiomeren (+)-(1S,2R,4R)- und (-)-(1R,2S,4S)-2-Vinylbicyclo[2.2.1]heptan (78) im Verhältnis von etwa 83 : 17²⁶⁾.

Unter der Voraussetzung, daß das Ni-Atom an die C=C-Bindung des Norbornens in exo-Position komplexiert wird (75 Schema 2), kann die



Schema 2 : Synthesecyclen für (+)- und (-)-2-Vinylbicyclo[2.1.1]heptan (78)

D_A : Drehung im Uhrzeigersinn $\rightarrow$ Cyclus A D_B : Drehung gegen Uhrzeigersinn $\rightarrow$ Cyclus B

katalytische C-C-Verknüpfung von Norbornen und Ethylen zwei Reaktionscyclen A bzw. B durchlaufen^{24,26)}. Je nach Bewegungsablauf (Drehung von Norbornen nach D_A bzw. D_B) führt die Addition der Ni-H-Bindung an die C=C-Doppelbindung des Norbornens zu den diastereomeren Zwischenkomplexen 76a und 76b, in denen die Konfiguration des Endproduktes bereits fixiert ist. Die Einschlebung des Ethylens in die Ni-C-Bindungen zu 77a und 77b sowie die darauffolgende β -H-Eliminierung liefert die Enantiomeren (+)-oder (-)-2-Vinylbicyclo[2.2.1]heptan (78), ohne daß sich am Verhältnis der Enantiomeren noch etwas ändert.

Diese katalytischen Reaktionen sind besonders anspruchsvolle Versionen von asymmetrischen Synthesen, die unter dem doppelten Aspekt der kinetischen oder thermodynamischen Kontrolle betrachtet werden müssen. Eine thermodynamische Kontrolle - Gleichgewichtseinstellungen zwischen entscheidenden stereoisomeren Komplexen⁸⁹⁾ - kann nicht generell ausgeschlossen werden. Bei asymmetrischen Synthesen ist jedoch die Produktbildung in den meisten Fällen kinetisch kontrolliert⁸⁸⁾. Welcher Katalysecyclus (A oder B) bei der Bildung von 78 bevorzugt durchlaufen wird, sollte bei einer kinetisch kontrollierten Reaktion durch den Unterschied in den temperaturabhängigen spezifischen Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Reaktionsschritte bestimmt werden⁹⁰⁾. Zu beobachtende Stereoselektivitäten sind auf Differenzen der freien Aktivierungsenthalpien möglicher Übergangszustände der intermediär gebildeten aktiven Komplexe zurückzuführen. Eine sukzessive Erniedrigung der Temperatur erhöht in vielen Fällen²⁴⁻²⁸⁾ die Enantioselektivität (Anstieg der optischen Induktion).

4.2.2 Katalytische Codimerisierung von Norbornen und Ethylen unter Variation der optisch aktiven Phospholene bzw. Phospholane

Die enantioselektive Synthese von (+)-(1S,2R,4R)-2-Vinylbicyclo-[2.2.1]heptan (78b) durch Codimerisierung von Norbornen und Ethylen gelingt mit den bereits erwähnten Nickelphosphan-Komplexen als Katalysatoren²⁴⁾; dabei sind bezüglich der Enantioselektivität die BMIPP-Komplexe* den entsprechenden BMMP-* und BMPP-* sowie anderen Nickelphosphan-Komplexen überlegen (e. e. = 80 %^{26)**}). Optisch aktive Nickelphosphen- bzw. -phospholan-Komplexe als Asymmetrie erzeugende Induktoren sind bisher in asymmetrisch katalytischen C-C-Verknüpfungsreaktionen nicht berücksichtigt worden. Diese genannte katalytische Codimerisierung von Norbornen und Ethylen eignet sich aus mehreren Gründen als gutes Beispiel für das Studium der Induktionswirkung von optisch aktiven η^3 -Allylnickelchlorid-Phosphan-Katalysatoren:

1. Norbornen und Ethylen sind höchst reaktiv, so daß die Katalysen bereits bei sehr tiefen Temperaturen ablaufen.
2. Das Ni-Atom wird ausschließlich auf der exo-Seite des Norbornens komplexiert, und die Additionen erfolgen nur von dieser Seite.
3. Darüberhinaus liegt über diese Codimerisation bereits umfangreiches Erfahrungsmaterial vor.

* s. Abkürzungsverzeichnis

** s. Fußnote S. 8

Bei den Versuchen zur Codimerisation wird der Katalysator, bestehend aus η^3 -Allylnickelchlorid, Ethylaluminiumsesquichlorid und einem optisch aktiven Phospholen bzw. Phospholan in Methylenchlorid in situ erzeugt. Die Reaktionsmischung wird bei -70°C mit Ethylen gesättigt und eine Lösung von Norbornen in Methylenchlorid langsam zugetropft. Nach 2stündiger Reaktionszeit bei -70°C wird die Katalyse mit gasförmigen Ammoniak abgebrochen. Die Ansätze werden destillativ aufgearbeitet und die Mengen der gebildeten Dimeren, Codimeren und Isomerisierungsprodukte gaschromatographisch bestimmt. Das gewünschte Codimere *exo*-2-Vinylbicyclo[2.2.1]heptan (78) wird mittels präparativer Gaschromatographie isoliert und das Ausmaß der asymmetrischen Induktion nach einer von KÖHLER neu entwickelten Methode⁹¹⁾ bestimmt (s. Absch. 4.5).

Die Ergebnisse aller Katalysen zeigten, daß keine der getesteten Phosphorverbindungen 40, 41, 45, 46 und 52 optische Aktivität zu induzieren vermag. Selbst bei Temperaturen um -70°C wurde keine optische Induktion beobachtet. Die geringen Mengen an isoliertem 78 waren nahezu racemisch. Neben der Bildung von 78 war meist eine Polymerisation bevorzugt, die oberhalb von -70°C sogar dominiert. Auf Grund dieser negativen Ergebnisse mit den erwähnten Phospholenen bzw. Phospholan wurde diese Versuchsreihe nicht fortgeführt.

Immerhin lehren diese Versuche, daß eine starre Fixierung zweier optisch aktiver Substituenten am Phosphor sowie dessen Chiralität offenbar keine entscheidenden Faktoren für eine wirksame Induktion darstellen. Möglicherweise sind die sterischen Verhältnisse in der unmittelbaren Umgebung des P-Atoms so geartet, daß eine Wechsel-

wirkung mit den komplexierten Substraten zwar eintritt - siehe Propendimerisation -, daß diese aber für die hohen Anforderungen einer Induktion nicht ausreicht. Unter diesem Aspekt unterscheiden sich diese Phospholene bzw. Phospholane sehr deutlich vom BMIPP*.

Einen Hinweis darauf, daß das P-Atom in diesen Heterocyclen von den Substituenten wenig abgeschirmt wird, findet sich auch in dem Befund, daß sich die entsprechenden Tetrakis(phosphan)nickel(O)-Komplexe (s. S. 44) leicht herstellen lassen. Auch die Feststellung, daß η^3 -Allylnickelchlorid mehr als einen dieser Liganden komplexieren kann (vgl. Absch. 5.) sei als weiteres Indiz angeführt.

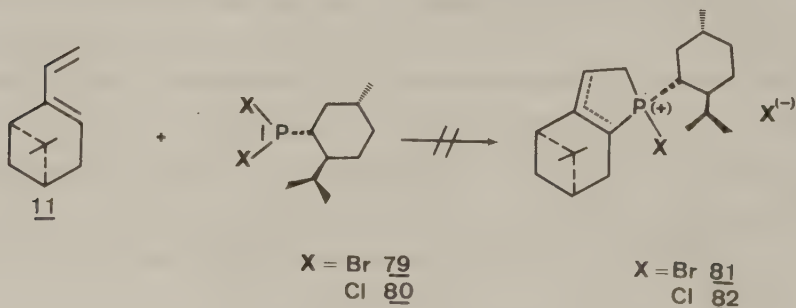
Eine gewisse Chance unter Einsatz von Phospholenen oder Phospholanen dennoch optische Induktionen zu erzielen bestand darin, durch Austausch der Methylgruppe am Phosphor durch die Menthylgruppe, die sich beim BMIPP als besonders wirksam erwiesen hat, die notwendige sterische Wechselwirkung mit dem Substraten zu bewirken.

* s. Abkürzungs-Verzeichnis

4.3 Untersuchungen zur Synthese 1-menthylsubstituierter Phospho- lene

4.3.1 Synthese von (1R,5S,8R)-5-[(1R,3R,4S)-Menthyl]-9,9-dimethyl- 5-λ³-phosphatricyclo[6.1.1.0^{2,6}]dec-2(6)-en (88)

Die einfachste und eleganteste Synthese einer am Phosphor menthyl-
substituierten Phospholenverbindung sollte prinzipiell durch die
McCORMACK-Reaktion möglich sein. Bei der Umsetzung von (-)-Nopa-
dien (11) mit Dihalogenmenthylphosphan 79 oder 80 in Pentan als
Lösungsmittel entsteht selbst nach mehreren Monaten kein Additions-
produkt 81 bzw. 82. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen über
eine Direktsynthese von 81 bzw. 82 nach McCORMACK zeigte sich, daß
auch ohne Lösungsmittel und unter schärferen Bedingungen, d. h.
höherer Temperatur, das Syntheseziel nicht erreichbar ist.



Nach Beobachtungen von QUIN^{45a)} hat die Struktur des Phosphorsub-
stituenten einen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit der
McCORMACK-Reaktion. So verläuft die (4 + 2)-Cycloaddition von
Dienen mit Isopropyl-, Cyclohexyl- oder 2-Norbornyldichlorphosphan

äußerst langsam. Im Falle von tert-Butyldichlorphosphan konnte keine Reaktion mehr unter den üblichen McCORMACK-Bedingungen beobachtet werden. Die Darstellung von Phospholenen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten am Phosphoratom gelingt aber über die 1-Halogenphospholene.

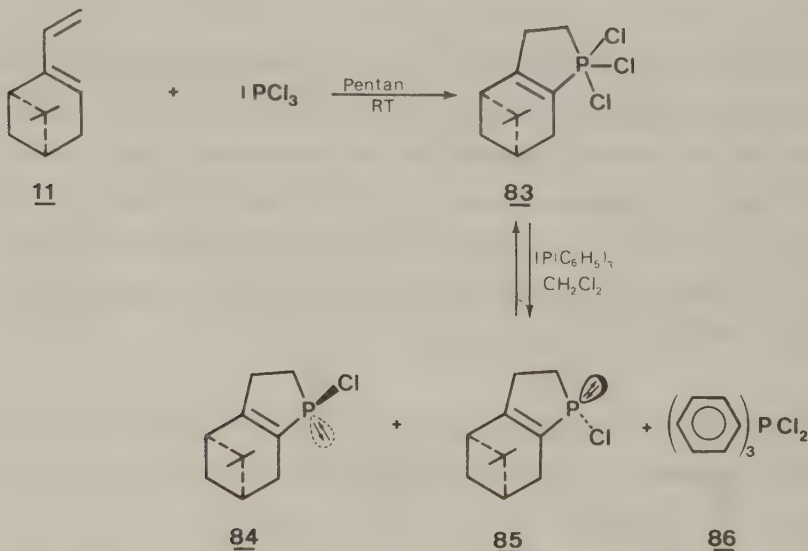
Die wertvolle Erweiterung der McCORMACK-Reaktion durch die Einbeziehung von Phosphortrihalogeniden nach KORTE und ARBUZOV et al. ^{56,60,92)} gestattet es, über 1,1,1-Trihalogenphospholene auf verschiedenen Synthesewegen ⁹³⁻⁹⁶⁾ zu den 1-Halogenphospholenen zu gelangen.

Die Addition von (-)-Nopadien (11) mit Phosphortrichlorid in Pentan bei Raumtemperatur führt nach kurzer Zeit zu einem flockigen weiß- bis gelblichen Niederschlag der Verbindung 5,5,5-Trichlor-9,9-dimethyl-5-phosphatricyclo[6.1.1.0^{2,6}]dec-2(6)-en (83). Dieses Addukt ist ähnlich den aliphatischen Dialkylphosphantrihalogeniden ⁹⁷⁾ eine äußerst feuchtigkeitsempfindliche Verbindung, die mit Wasser sofort zerfällt.

Die Struktur der Verbindung 83 konnte ¹H-NMR-spektroskopisch gesichert werden. Im Spektrum dieser Verbindung wird kein Signal für ein olefinisches Proton gefunden, was für die Lage der C=C-Doppelbindung zwischen C2- und C6-Atom charakteristisch ist. Das ³¹P-NMR-Signal erscheint bei $\delta = 114.5$ ppm und liegt wie bei vielen Phosphorverbindungen mit der Koordinationszahl fünf bei relativ niedrigem Feld. Allerdings gibt dieser Wert keine endgültige Auskunft darüber, welche Koordinationszahl (vier oder fünf), wirk-

lich vorliegt; für die Folgereaktion ist dies nicht von Bedeutung.

Die Enthaloxygenierung von 83 mit überschüssigem Triphenylphosphan liefert in einer Gleichgewichtsreaktion ein Gemisch der Diastereomeren 5-Chlor-9,9-dimethyl-5- λ^3 -phosphatricyclo[6.1.1.0^{2,6}]dec-2(6)-en (84) und (85). Durch Zugabe von Pentan wird die Löslichkeit von Dichlortriphenylphosphan (86) stark verringert, so daß es fast quantitativ ausfällt. Durch einfache Destillation erhält man in 70proz. Ausbeute eine ölige farblose, äußerst feuchtigkeits- und luftempfindliche Flüssigkeit, ein Gemisch der diastereomeren Chlorphospholene 84 und 85.

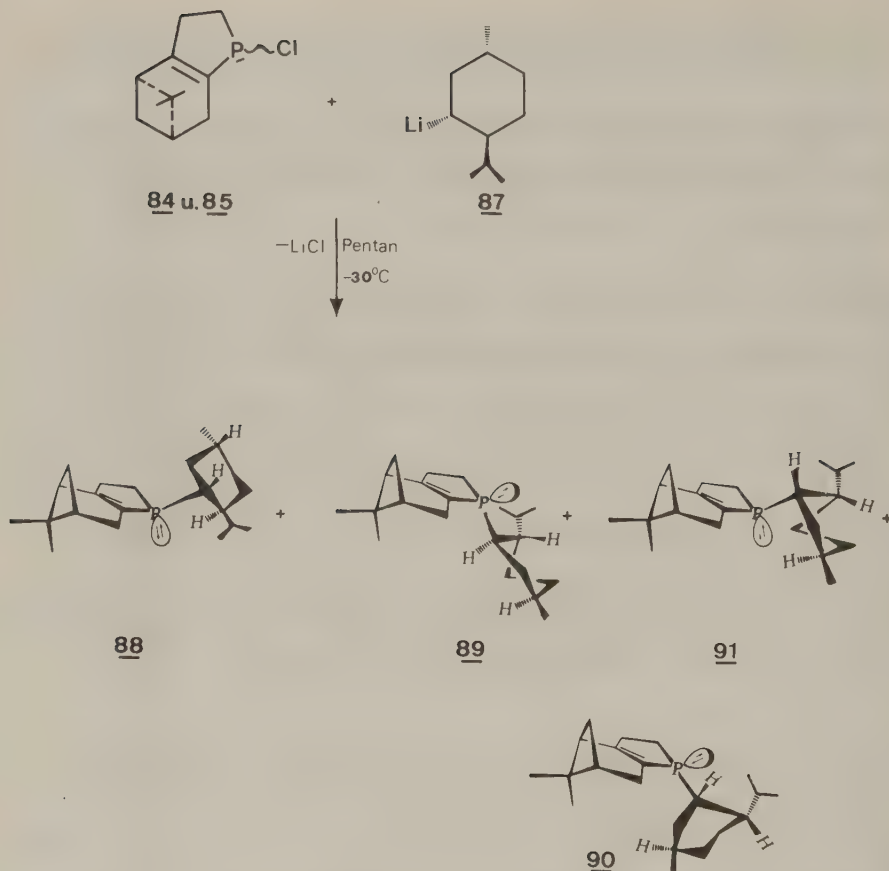


Die Bestimmung des Isomerenverhältnisses gelingt ^{31}P -NMR-spektroskopisch. 84 und 85 liefern ^{31}P -Signale bei $\delta = 135.5$ und 134.2 ppm mit Intensitäten von 72 zu 28 %. Eine eindeutige Zuordnung der P-Konfiguration von 84 und 85 ist auf Grund der bisherigen Untersuchungen nicht möglich, da eine Trennung der reinen diastereomeren

Phosphorverbindungen nicht gelungen ist. Nach dem ^1H -NMR-Ergebnis kommt vermutlich der im Überschuß vorhandenen Verbindung die in 84 dargestellte Struktur zu. Das Massenspektrum zeigt einen Molekülpeak geringer Intensität entsprechend der Bruttozusammensetzung $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{ClP}$ bei $m/e = 214$.

Im nächsten Reaktionsschritt wird das Gemisch der 5-Chlor-2-phospholene 84 und 85 in Pentan als Lösungsmittel mit einer Lösung von Menthyllithium⁹⁸⁾ (87) in Pentan bei -30°C umgesetzt. Dabei bildet sich nach 2stündiger Reaktionszeit ein Gemisch der vier 2-Phospholenen 88, 89, 90 und 91. Die mengenmäßige Zusammensetzung geht sowohl aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum als auch aus der gaschromatographischen Analyse hervor. Mit Hilfe der GC/MS-Kopplung wird für alle vier vorhandenen Phosphorverbindungen ein Molekülpeak bei $m/e = 318$ gefunden, der einer Summenformel $\text{C}_{21}\text{H}_{35}\text{P}$ entspricht.

Eine Aussage über die Struktur insbesondere der P-Konfiguration dieser Phospholene 88 - 89 ist mit Hilfe der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie nicht möglich. Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen der P-Atome des Phospholengemisches 88 - 89 im ^{31}P -NMR-Spektrum mit denen der strukturell aufgeklärten Phospholenen bzw. Phospholanen läßt eine Schlußfolgerung über die Konfiguration am P-Atom zu. So zeigte sich (s. Tab. 5), daß alle Phospholene 40 ($\delta = -15.1$ ppm) und 46 ($\delta = -5.0$ ppm) bzw. das Phospholan 52 ($\delta = -17.9$ ppm), in denen die Methylgruppe am P-Atom trans zur geminalen Dimethylanordnung steht, bei höherem Feld zur Resonanz kommen. Die entsprechenden Signale der cis-Verbindungen der Phospholene 41 ($\delta = -12.5$ ppm) und 45 ($\delta = 8.0$ ppm) bzw. dem Phospholan 59



($\delta = 1.4$ ppm) erscheinen bei niederem Feld. Ein ähnliches Verhalten wird auch für die 2-Menthyl-2-phospholene **88** und **89** angenommen. D. h., daß für die Verbindung, die bei $\delta = 2.5$ ppm zur Resonanz kommt, die Menthylgruppe am P-Atom trans zur geminalen Dimethylanordnung steht und die P-Verbindung, die bei $\delta = 11.1$ ppm zur Resonanz kommt, die P-Menthylgruppe cis zu dieser angeordnet ist. Somit kommen den in Formeln **88** ($\delta = 2.5$ ppm) und **89** ($\delta = 11.1$ ppm) die dargestellten Strukturen zu. Die Resonanzsignale im ^{31}P -NMR-Spek-

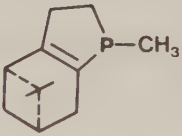
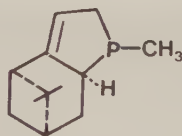
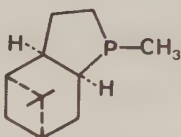
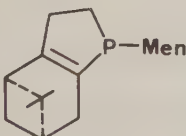
Phospholen(an)	chem. Verschiebung [ppm]	
	trans	cis
	-15.1 (<u>41</u>)	-12.5 (<u>40</u>)
	-5.0 (<u>46</u>)	8.0 (<u>45</u>)
	-17.9 (<u>52</u>)	1.4 (<u>59</u>)
	2.5 (<u>88</u>)	11.1 (<u>89</u>)

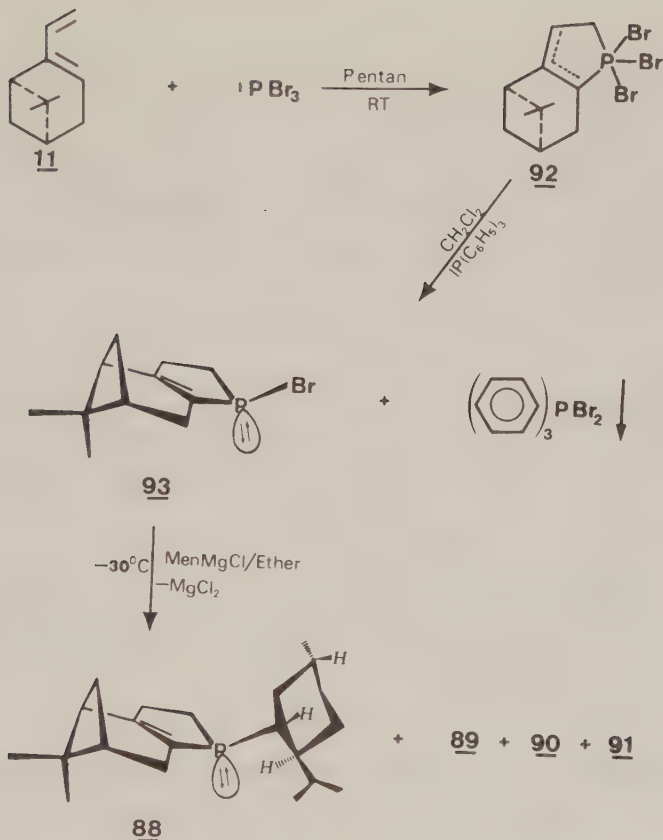
Tabelle 5: ^{31}P -NMR-Daten von Phospholenen bzw. Phospholanen

trum bei $\delta = 3.4$ und -0.8 ppm stammen möglicherweise von 90 und 91.

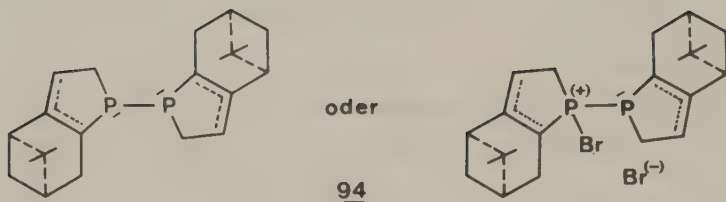
Im Unterschied zu den P-Menthyl-Verbindungen 88 und 89 handelt es sich bei 90 und 91 wahrscheinlich um P-Neomenthyl-Derivate, deren Bildung dadurch erklärt werden könnte, daß bei der Reaktion von Menthylchlorid mit Lithium neben 87 auch geringe Mengen Neomethyl-lithium entstehen (vgl. dazu Beobachtungen von GLAZE und SELMAN⁹⁸) sowie NEUFER⁹⁹).

Da auf diesem Wege, d. h. sowohl bei der Chlor-2-phospholensynthese als auch bei der Umsetzung zum 5-Menthyl-2-phospholen, stets Gemische anfallen, wurde zunächst der Versuch unternommen, eine diastereomerenreine 5-Halogenphospholenverbindung zu synthetisieren, die dann mit Menthylmagnesiumchlorid zu einem diastereomerenreinen menthylsubstituierten Phospholen führen sollte. Die Darstellung über die 5-Bromphospholenverbindung schien vielversprechend zu sein.

Analog der 5-Chlor-2-phospholensynthese (s. S. 63) verläuft die Darstellung von (1R,5R,8R)-5-Brom-9,9-dimethyl-5- λ^3 -phosphatri-cyclo[6.1.1.0^{2,6}]dec-2(6)-en (93) über das Additionsprodukt 92, das durch die McCORMACK-Reaktion von 11 mit Phosphortribromid zugänglich ist und sich in einer anschließenden Debromierung mit Triphenylphosphan in das entsprechende 5-Brom-2-phospholen 93 reduzieren läßt (Ausbeute 10 %).



93 ist äußerst instabil und zersetzt sich bereits sowohl während der Reduktion von 92 als auch bei der destillativen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches zu einem gelben Feststoff, der möglicherweise aus einem Gemisch der Verbindungen 94 besteht, die nach ARBUSOV⁹⁴⁾ eine P-P-Bindung enthalten sollten.



Durch Umkristallisation aus Ether bei -70°C kann das 5-Brom-2-phospholen 93 in 96proz. Diastereomerenreinheit isoliert werden. Die Ergebnisse der ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen sprechen für eine Verbindung gemäß Formel 93, die im ^{31}P -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur ein Signal bei $\delta = 131.7$ ppm ergibt. Hinweise auf eine weitere diastereomere Bromphospholene-Verbindung liegen nicht vor.

Im nächsten Reaktionsschritt führt die Umsetzung von 93 in Ether bei -30°C mit Menthylmagnesiumchlorid nicht zu einem diastereomerenreinen 5-Menthyl-2-phospholen, sondern ebenfalls zu einem Gemisch diastereomerer Phospholene 88 bis 91, die an Hand des ^{31}P -NMR-Spektrums und GC/MS-Kopplungsexperimenten charakterisierbar sind. Der Befund, daß eine selektive nucleophile Substitution am Phosphor nicht stattfindet, könnte als Ergebnis einer Ummetallierungsreaktion⁹⁹⁾ verstanden werden, deren Produkte unspezifische nucleophile Substitutionen eingehen können. Die Frage, nach welchem Mechanismus eine solche Produktverteilung zustandekommt, wird noch Gegenstand weiterer ausführlicher Untersuchungen sein müssen.

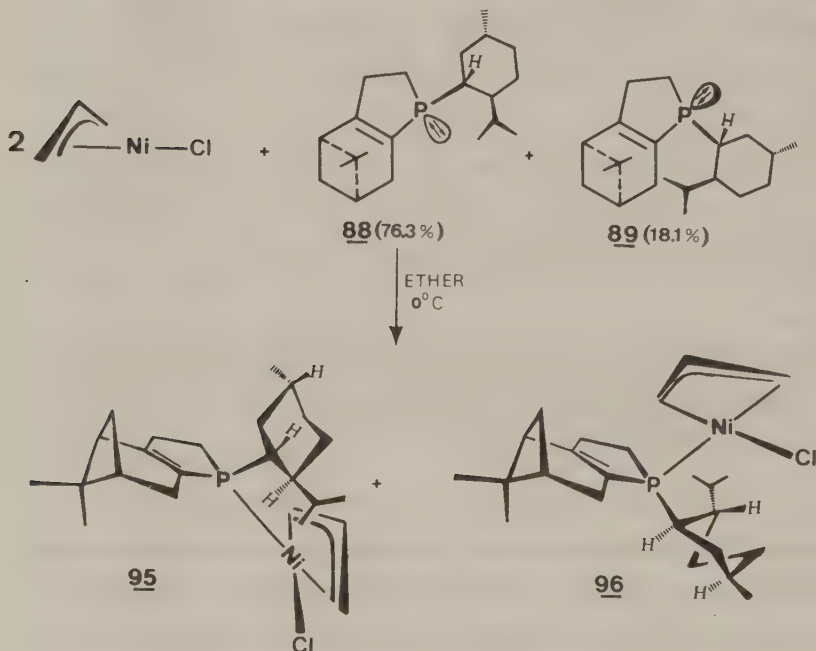
Da eine gezielte Synthese diastereomerenreiner menthylsubstituierter Phospholene unter den gegebenen Bedingungen scheiterte, wurde versucht, durch Destillation an der Spaltrohrkolonne das Phospholengemisch in seine Bestandteile aufzutrennen. Zu geringe Siedepunktunterschiede zwischen den einzelnen Komponenten vereiteln allerdings eine saubere Auftrennung. Immerhin konnte unter erheblichem Destillationsaufwand eine Fraktion erhalten werden, in der zu 76.3 % das 5-Menthyl-2-phospholen 88 (^{31}P : $\delta = 2.6$ ppm) angereichert ist. Jetzt bestand die Hoffnung 88 über ein 1 : 1-Addukt mit η^3 -Allylnickelchlorid in reiner Form zu gewinnen.

4.3.2 Synthese von (-)-(1R,5S,8R)-5-[(1R,3R,4S)-Menthyl]-9,9-dimethyl-5- λ^4 -phosphatricyclo[6.1.1.0^{2,6}]dec-2(6)-en-5-yl]- η^3 -allylnickelchlorid (95)

Über 1 : 1-Addukte von (+)-(1R,5S)- η^3 -Pinenylnickelhalogeniden bzw. η^3 -Allylnickelhalogeniden gelangen Racemat- und Diastomerentrennungen^{25,31)} asymmetrisch substituierter, tertiärer Phosphane, eine Methode, die auch im vorliegenden Fall aussichtsreich erschien.

Wird η^3 -Allylnickelchlorid in Ether bei 0 °C mit dem aus der Destillation erhaltenen Gemisch, das zu 76.3 % aus 88 (^{31}P : $\delta = 2.5$ ppm) besteht (weitere Einzeldaten s. exp. Teil) umgesetzt, so erhält man in 62proz. Ausbeute den (-)- η^3 -Allylnickelchlorid-phosphan-Komplex 95. Eine Umkristallisation aus einem Pentan-Ether-Gemisch liefert braungelbe durchsichtige Stäbchen, die für eine Röntgenstrukturanalyse gut geeignet sind. Weiterhin konnte aus der Mutterlauge der η^3 -Allylnickelchlorid-phosphan-Komplex 96 mit dem

5-Menthyl-2-phospholen als Ligand, der zu 18.1 % (^{31}P : $\delta = 11.1$ ppm) im Phospholengemisch vorhanden war, isoliert werden. Diesem Addukt kommt möglicherweise die Struktur 96 zu.



Die Ergebnisse der Elementaranalysen und der spektroskopischen Untersuchungen sprechen sowohl für 95 als auch für 96. Eine eindeutige Aussage über die Struktur bzw. Konfiguration des Phosphorliganden 88 (vgl. dazu Abschn. 4.3.1) kann an Hand der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wegen der Vielfalt von Signalen und Überlappung einiger Signalgruppen nicht gemacht werden. Im ^{31}P -NMR-Spektrum liefern die Komplexe 95 und 96 deutlich unterscheidbare Signale. Bei

-60 °C sind vier Signale im Bereich von $\delta' = 45.4 - 42.3$ ppm zu erkennen; von jedem Komplex resultieren zwei Signale, die von der unterschiedlichen Anordnung der Allylgruppe am Nickel herrühren (R- und S-Konfiguration am Nickel). Somit ist die ^{31}P -NMR-Spektroskopie die Methode zur Bestimmung des Trennungsgrades der durch die Umkristallisation erhaltenen Komplexe. Dies ist exemplarisch in Abbildung 14 dargestellt.

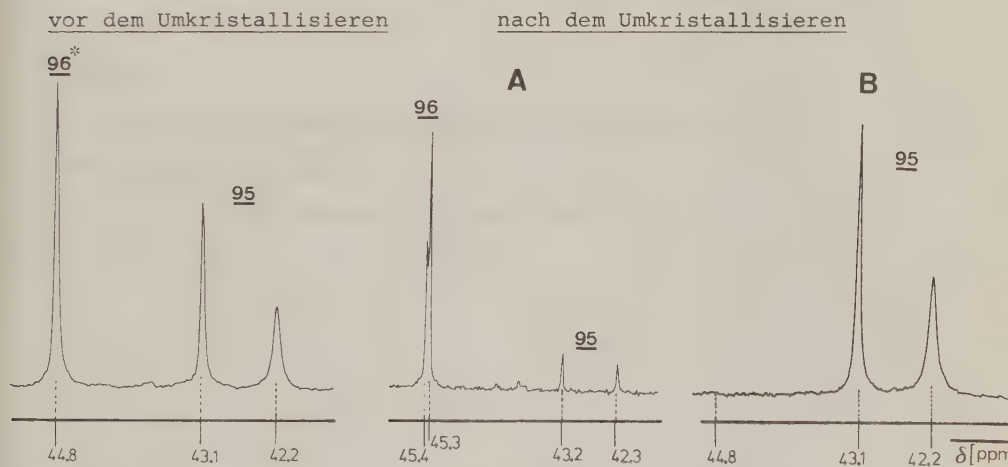


Abb. 14: ^{31}P -NMR-Spektren der Komplexe 95 und 96 vor und nach der Umkristallisation

A: Mutterlauge (Spektrum bei $T = -60^\circ\text{C}$)

B: 95 nach Kristallisation (Spektrum bei $T = -80^\circ\text{C}$)

* die 2 Signale der R- und S-Form des Ni-Komplexes 96 fallen bei -80°C zusammen.

Da letztendlich die mögliche Struktur von 95 nur über die Röntgenstrukturanalyse zugänglich ist - das Ergebnis lag zum gegenwärtigen Zeitpunkt dieser Arbeit noch nicht vor - kann vorerst keine genaue Aussage über die Konstitution des Komplexes 95 und somit auch die Konfi-

guration des Liganden 88 gemacht werden. Es wurde allerdings für den Ligand 88 die auf Seite 65 - 67 diskutierte Struktur zugrundegelegt.

Eine Verdrängung des 5-Menthyl-2-phosphen-Liganden 88 aus dem Komplex 95 wäre prinzipiell möglich. Da aber dieser für asymmetrische katalytische Codimerisierungen von Ethylen und Norbornen als Katalysator eingesetzt werden sollte, wurde zunächst von einer Isolierung des Liganden 88 abgesehen.

4.4 Katalytische Synthese von optisch aktivem exo-2-Vinylbicyclo[2.2.1]heptan unter dem Einfluß des optisch aktiven η^3 -Allylnickelchlorid-phosphen-Komplexes 95

Die katalytische Umsetzung von Norbornen (72) mit Ethylen (73) an einem homogenen Katalysator aus 95 und Aluminiumsesquichlorid im molaren Verhältnis 1 : 1 liefert in wechselnden Ausbeuten (s. Tab. 6) je nach gewählter Reaktionstemperatur (-30 bis -70 °C) (+)-(1S, 2R, 4R)- oder (-)-(1R, 2S, 4S)-exo-2-Vinylbicyclo[2.2.1]heptan (78). Das Ausmaß der Isomerisierung von 78 zu (+)-(1S, 4R)-(E)-2-Ethylidenbicyclo[2.2.1]heptan 100 und von Polymerisationsreaktionen (vermutlich Polynorbornen) wird sowohl von der Reaktionszeit als auch der Temperatur bestimmt.

Die Ergebnisse der bei tiefen Temperaturen durchgeführten Katalysen sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Zum Vergleich sind auch die Daten der Versuche aus Lit.^{26,100)} noch einmal aufgeführt. Wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, findet hier im Gegensatz zu den Versuchen mit methylysubstituierten Phosphenen 40, 41, 45, 46 und

52 bei der C-C-Verknüpfung von Norbornen und Ethylen eine beachtliche Induktion statt. Der höchste Induktionsgrad von 61 %, entsprechend einem Enantiomerenverhältnis von 80.5 : 19.5, konnte bei -70 °C (± 2 °C) erzielt werden. Die Effizienz der chiralen Information des Komplexes 95 ist vergleichbar mit der, die bei Versuchen mit Bismethylisopropylphosphan beobachtet wird²⁶⁾. Im Gegensatz zu diesen wird jetzt aber bei Temperaturen unterhalb von -40 °C bevorzugt der (-)-Antipode von 78 gebildet.

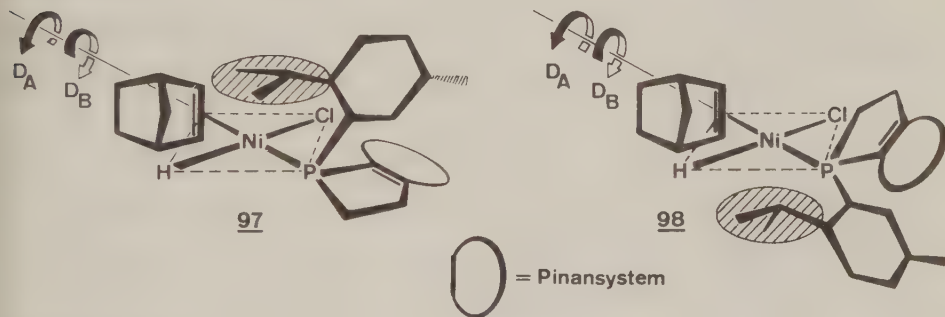
Bemerkenswert ist im vorliegenden Fall die beachtliche Temperaturabhängigkeit der Induktion und zwar sowohl hinsichtlich des absoluten Betrages als auch des Drehsinnes, denn bei -30 °C wird (+)-78 mit einem e. e. von ca. 33 % gebildet, während bei -70 °C (-)-78 mit einem e. e. von 61 % entsteht.

Auf der Basis des in Schema 2 (s. S. 57) veranschaulichten Reaktionsablaufs wird bei Temperaturen kleiner als -40 °C bevorzugt der Cyclo A durchlaufen, aus dem (-)-78 hervorgeht. Unter der Voraussetzung, daß die sterischen Wechselwirkungen des Norbornens (72) mit dem Phosphanliganden für die Induktionswirkung entscheidend sein sollen, muß im Zuge der Einschlebung der C=C-Doppelbindung von 72 in die Ni-H-Bindung der Bewegungsablauf am Komplex 75 durch die Drehung D_A beschrieben werden. Bei dieser Rotation und Einschlebung, unter Ausbildung des Norbornylnickel-Komplexes 76a, findet bereits die optische Induktion statt. Die folgenden Schritte im Katalysezyklus über den intermediären Komplex 77a und Rückbildung des Ni-H-Spezies 75 haben demnach keinen Einfluß mehr auf die Induktion.

Temper. [°C] () *	Reak.-Zeit [h] () *	Norb.-Umsatz [%]	exo-2-VBCH		2-EBCH ***		Uz **	Aktiv. ** [h ⁻¹]
			Ausb. [%]	mmol	e.e. [%]	Ausb. [%]		
-30 (-33)	2 (3)	99.8 (83 % Poly.)	0.02	1.6	(47.2)	17	-	-
-30	0.5	94 (80 % Poly.)	10.5	32.3	32.8	2.3	83 : 17	787
-40 (-38)	2 (2.5)	99.9 (85 % Poly.)	1.6	5.2	21.0 (53.0)	12.6	80 : 20	229
-50 (-55)	2 (2)	70.7 (54 % Poly.)	15.6	52.6	19.6 (62.5)	1.0	79 : 21	280
-60 (-65)	2 (5.5)	25.6 (23 % Poly.)	1.8	5.6	36.8 (64.0)	0.02	76 : 24	29
-70 (-70)	2 (2)	9.1 (8.5 % Poly.)	0.5	1.7	(64.8)	-	-	8.6
-70	18	17.0 (3 % Poly.)	13.4	42.7	61	0.6	75 : 25	427.2
-70								25.5

Tabelle 6: Ergebnisse der katalytischen Codimerisierung von Norbornen und Ethylen zu (+)- bzw. (-)-2-Vinylbicyclo[2.2.1]heptan (VBCH) (78);
 Kat.: 0.1 mmol 95 und Et₃Al₂Cl₃ (1:1)
 () *: aus Lit. 26, 100) ; ** Def. s. exp. Teil; *** 2-Ethylidenbicyclo[2.2.1]heptan;

Will man derartige Bewegungsabläufe an einem Modell des Katalysators nachvollziehen, so müssen zwei diastereomere Komplexe 97 bzw. 98 berücksichtigt werden. Ausgehend von diesen in Abbildung 16 dargestellten Komplexen kann die Bildung von $(-)-78$ schematisch abgeleitet werden. Danach sollte die Rotation (D_A bzw. D_B) in den Komplexen 97 und 98 begünstigt sein, die zu geringeren sterischen Wechselwirkungen mit der Isopropylgruppe des Menthylrestes führt. Nach diesen Modellbetrachtungen sollten Annäherung, Komplexierung und Rotation D_A des Norbornens (72) bei 97 weniger gehindert sein als bei 98.



D_A ungehindert ($\rightarrow (-)-78$)

D_A gehindert ($\rightarrow (-)-78$)

D_B gehindert ($\rightarrow (+)-78$)

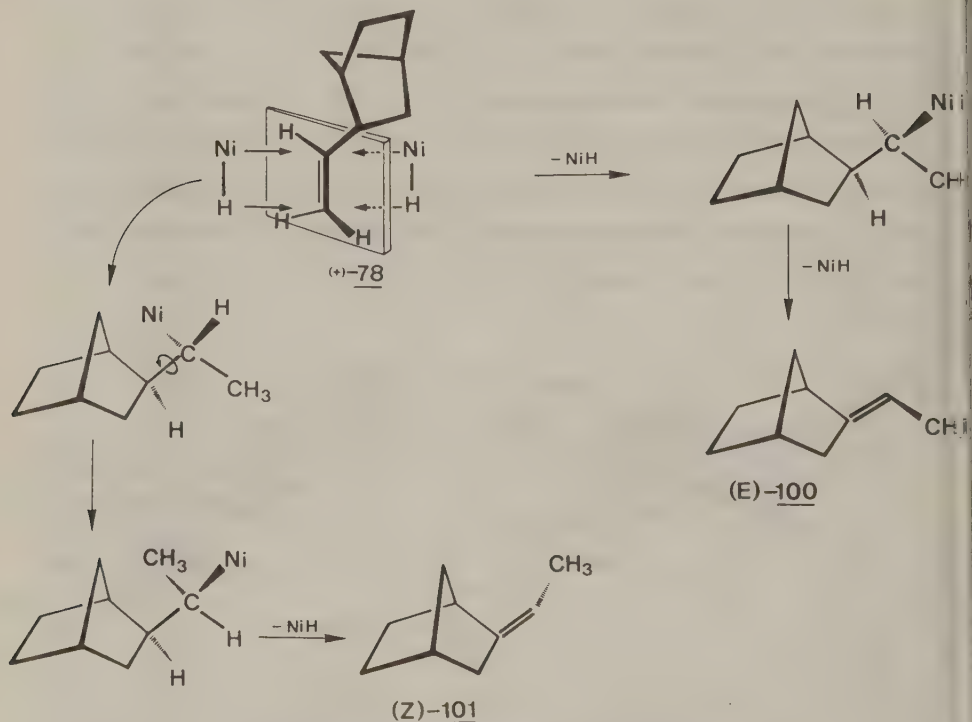
D_B ungehindert ($\rightarrow (+)-78$)

(Rotamere sind möglich, führen aber zum gleichen Ergebnis)

Abb. 16 : Bewegungsablauf des Norbornens an den hypothetischen Komplexen (Intermediate im Katalysezyklus) 97 und 98

Neben der Codimerisierung beobachtet man oberhalb von -50°C eine Isomerisierung von $(+)-78$ zu $(+)-(1S,4R)-(E)-$ und $(1S,4R)-(Z)-2$ -Ethylidenbicyclo[2.2.1]heptan (100) und (101), die in einem Verhältnis von 83 : 17 entstehen.

Vereinfacht ist die katalytische Isomerisierung von (+)-78 in Schema 3 dargestellt.



Schema 3: Isomerisierungsablauf von (+)-78 zu (E)- und (Z)-2-Ethylidenbicyclo [2.2.1] heptan (100) und (101)

Obwohl bei der Isomerisierung von (+)-78 das Chiralitätszentrum an C-2 verlorenggeht, bleibt die Chiralität an C-1 und C-4 des Norbornanrestes erhalten. Der Induktionsgrad der bei -30°C hergestellten Verbindung (+)-100 (96 % rein) beträgt - nach der Methode von KÖHLER^{91,106} bestimmt - e.e. = 42 % (s. Abschnitt 4.5).

Die in fast allen Fällen beobachtete unerwünschte Bildung von Polymeren ist wahrscheinlich nach den bisherigen Kenntnissen das Ergebnis einer kationischen Polymerisation von Norbornen, die durch freies nicht koordiniertes Aluminiumsesquichlorid ausgelöst werden könnte.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die vorliegenden Ergebnisse zwar die katalytischen Eigenschaften sowie die asymmetrische Induktionswirkung des Komplexes 95 kennzeichnen, ohne jedoch eine quantitative und eindeutige Interpretation zu gestatten. Da das Ziel dieser Arbeit auf die Synthese neuer optisch aktiver Phosphorliganden und die Überprüfung ihrer Induktionswirkung am Modellsystem der Codimerisierung von Norbornen und Ethylen ausgerichtet war, konnten Fragen über die Strukturen einzelner Zwischenstufen und den Mechanismus der als Konkurrenzreaktionen beobachtete Isomerisierung und Polymerisation sowie eine Optimierung und Reproduzierbarkeit im vorgegebenen zeitlichen Rahmen nicht bearbeitet werden.

4.5 Bestimmung der optischen Reinheit von exo-2-Vinyl-(78)- bzw. (E)-2-Ethylidenbicyclo[2.2.1]heptan (100)

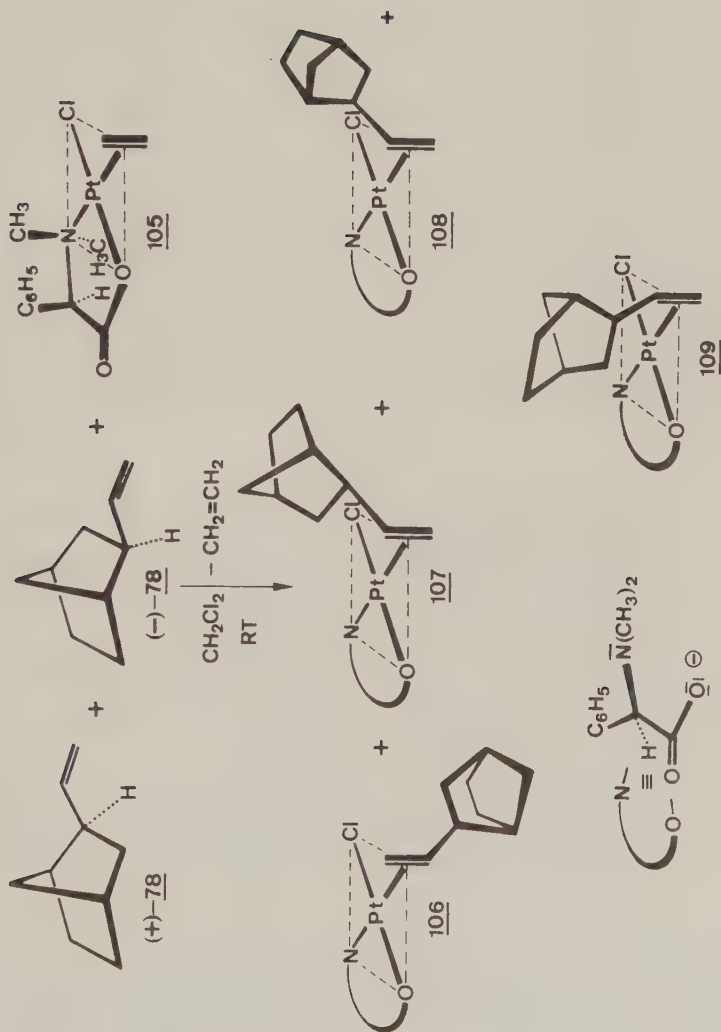
Zur Ermittlung der optischen Reinheit von optisch aktiven Olefinen stehen mehrere Methoden zur Verfügung. Neben der chemischen Korrelationsmethode¹⁰¹⁾ ist die Anwendung spektroskopischer Verfahren¹⁰²⁾, die in relativ kurzer Zeit zuverlässige Ergebnisse liefern, von besonderer Bedeutung. Erst in jüngster Zeit werden auch chromatographische Verfahren^{91,103,104)} zur Enantiomerentrennung und -bestimmung von Olefinen herangezogen.

So kann nach Arbeiten von KÖHLER und SCHOMBURG^{91,104)} eine analytische und präparative Trennung enantiomerer Olefine über optisch aktive Platin-Komplexe¹⁰⁵⁾ mittels der Flüssigkeitschromatographie (LC) erreicht werden. Mit Hilfe dieser Methode ist es seit neuestem möglich, über die Bildung diastereomerer Platinkomplexe, ohne zeitaufwendige Aufarbeitungsschritte, eine zuverlässige Information über den Induktionsgrad von asymmetrisch verlaufenden Katalysen zu erhalten.

Das Ergebnis der LC-Untersuchung des katalytisch gewonnenen optisch aktiven 78 ist in Abbildung 17 dargestellt. Die bei der externen Umsetzung von 78 mit optisch reinem (-)-a-Chloro-b-(η^2 -ethylen)-c,d-[(R)-(-)-N,N-dimethyl-phenylglycinato-O,N]-platin(II) (105) gebildeten Diastereomeren 106 bis 109, liefern bei der LC-chromatographischen Trennung je nach Enantiomerenverhältnis charakteristische Chromatogramme (s. Abb. 17). Aus diesen läßt sich der Enantiomerenüberschuß (e.e.) von (+)-78 bzw. (-)-78 nach der Gleichung

$$e.e. = \frac{(\text{Peakfläche } 1 + 4) - (\text{Peakfläche } 2 + 3)}{\sum_1^4 \text{Peakfläche}} \times 100$$

ermitteln.



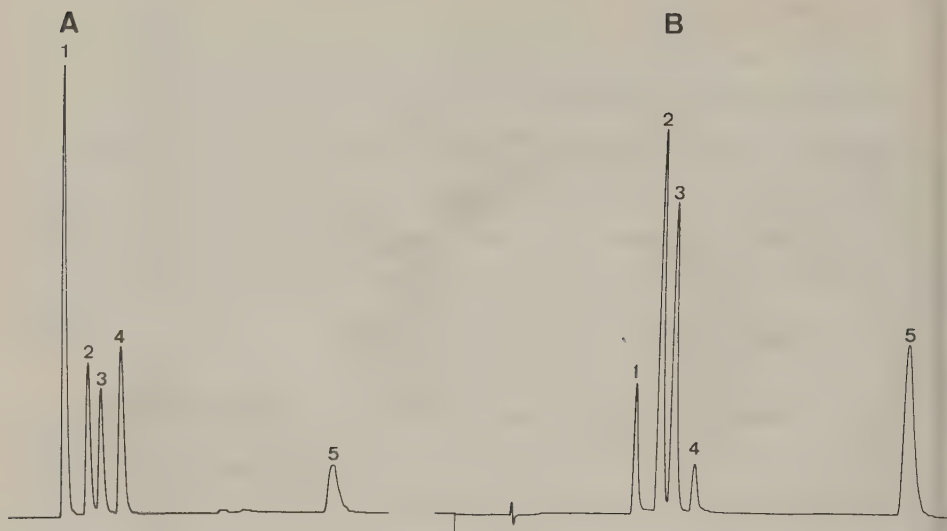


Abb. 17 : LC-Chromatogramme der diastereomeren Platinkomplexe 106 - 109 aus der Umsetzung verschiedener Enantiomerengemische von (+)-78 und (-)-78 mit 105

Peak 1 + 4 → Komplexe 106, 107: (+)-78 komplexiert

Peak 2 + 3 → Komplexe 108, 109: (-)-78 komplexiert

Peak 5 → freier Komplex 105

A: (+)-78 im Überschuß (e.e. = 35 %)

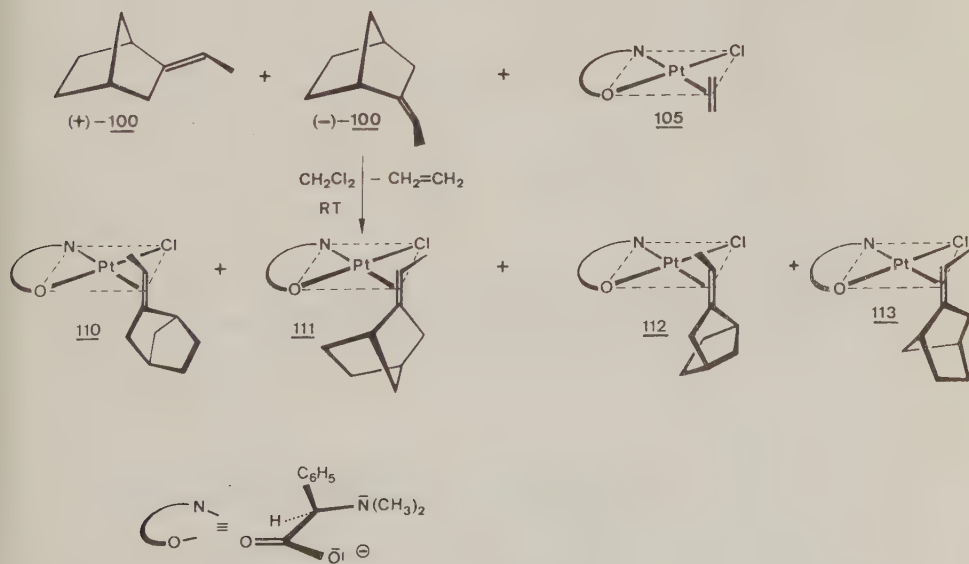
(vgl. Tab. 6)

B: (-)-78 im Überschuß (e.e. = 61 %)

Es sei darauf hingewiesen, daß die aus den LC-Daten ermittelte optische Reinheit von 78 mit der aus Drehwertmessungen, wobei der spezifische Drehwert von $[\alpha]_D^{22} = +54.5$ für 78 aus Lit.²⁶⁾ übernommen wurde, nicht übereinstimmt. Ausführliche Untersuchungen^{91,106)} mit Enantiomerengemischen von (+)-78 und (-)-78 unterschiedlicher

Zusammensetzung sowie mit optisch reinen Olefinen mit bekannter spezifischer Rotation, stützen die Annahme, daß der in Lit.²⁶⁾ angegebene spezifische Drehwert um 5 zu hoch liegt. Nach den LC-Daten beträgt der für (+)-78 neu ermittelte spezifische Drehwert $[\alpha]_D^{21} = (+)49.1$ (± 1.0). Die zur Zeit noch laufenden Experimente (präp. LC sowie chem. Korrelation) sollen diesen Befund bestätigen.

Neben diesen Untersuchungen konnte zum erstenmal mit Hilfe dieser Methode der Enantiomerenüberschuß von (E)-2-Ethylidenbicyclo[2.2.1]-heptan (100) bestimmt werden. Die Umsetzung von 105 mit 95.6 % reinem (+)-100 kann theoretisch vier diastereomere Pt-Komplexe liefern. Das LC-Chromatogramm zeigt allerdings nur zwei Peaks (s. Abb. 18).



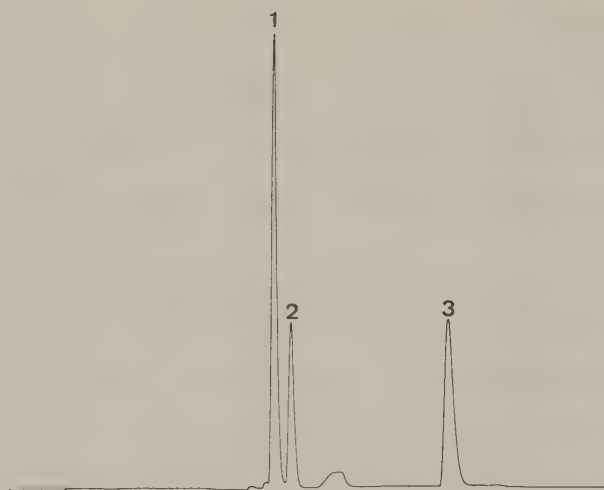


Abb. 18 : LC-Chromatogramm der diastereomeren Pt-Komplexe von
(+)-100 bzw. (-)-100

- Peak 1 Komplex 110 oder 111: (+)-100 komplexiert;
Peak 2 Komplex 112 oder 113: (-)-100 komplexiert;
Peak 3 freier Komplex 105

Kinetische Untersuchungen¹⁰⁶⁾ über die Umwandlung der einzelnen durch präparative LC isolierten diastereomeren Komplexe weisen darauf hin, daß die Bildung jeweils eines zweiten Epimeren offenbar aus sterischen Gründen¹⁰⁷⁾ nicht eintritt. Danach sollten den beiden Peaks Komplexe zu Grunde liegen, die aus den Enantiomeren (+)-100 (Peak 1) und (-)-100 (Peak 2) entstanden sind. Eine Verunreinigung durch nicht abgetrenntes (Z)-2-Ethylidenbicyclo[2.2.1]-heptan (101) führt zu einem falschen Resultat, da, wie die Versuche belegen, dann im LC-Chromatogramm Peaküberschneidungen auftreten.

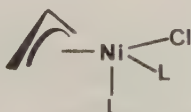
Eine eindeutige Bestimmung der optischen Reinheit von (+)- bzw. (-)-100 aus den LC-Daten gelingt nur mit reinen Proben.

Eine Bestätigung dieser Ergebnisse durch andere Verfahren wie chemische Korrelation oder NMR-Spektroskopie steht noch aus.

5. ^{31}P -NMR-Studien an Komplexen der Phospholene bzw. dem Phospholan mit η^3 -Allylnickelchlorid

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen über die katalytisch verlaufende asymmetrische Codimerisierung von Norbornen und Ethylen (s. Abschn. 4.2.2) zeigte sich, daß aus η^3 -Allylnickelchlorid und Phospholenen bzw. Phospholanen bevorzugt 1 : 2-Komplexe entstehen. Dies steht im Gegensatz zur Reaktion von η^3 -Allylnickelhalogeniden des allgemeinen Typs $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiX}]_2$ mit Phosphanen die normalerweise zu 1 : 1- und 1 : 2-Komplexen¹⁰⁸⁾ führt.

Wie ^{31}P -NMR-Untersuchungen zeigen, bilden sich aus η^3 -Allylnickelchlorid und den Phospholenen 40 bzw. 41 sowie dem Phospholan 52 in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und dem Molverhältnis $\text{C}_3\text{H}_5\text{NiCl}$ /Ligand unterschiedliche Bis(phospholen)- bzw. Bis(phospholan)- η^3 -allylnickelchloride der allgemeinen Formel



L = 40, 41, 52

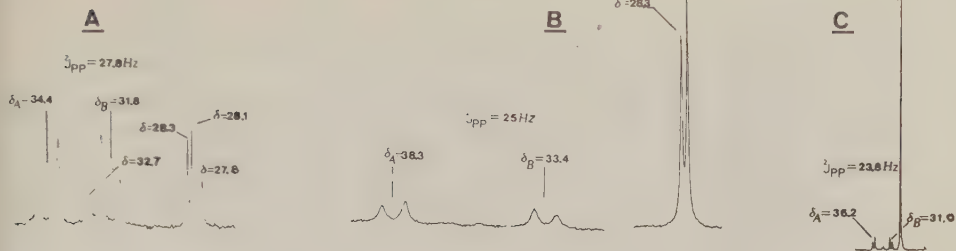
Diese Komplexe ergeben jeweils typische AB-Spektren und können durch die jeweiligen chemischen Verschiebungen und insbesondere durch die Kopplungskonstanten $^2J_{PP}$ unterschieden werden (s. Tab. 7 - 9). Daneben sind Mono(phospholen)- bzw. Mono(phospholan)- η^3 -allylnickelhalogenide nachweisbar. Des weiteren erscheinen in den ^{31}P -NMR-Spektren Signale, die nach dem gegenwärtigen Stand der Kenntnisse nicht zugeordnet werden können.

Als typisches Beispiel soll die Reaktion von η^3 -Allylnickelchlorid und (-)-(1R,5S,8R)-5,9,9-Trimethyl-5- λ^3 -phosphatricyclo-[6.1.1.0^{2,6}]dec-2(6)-en (41) angeführt werden. Aus den in Abbildung 19 dargestellten ^{31}P -NMR-Spektren wird ersichtlich, daß bei Variation des Nickel/Ligand-Verhältnisses sowie der Reaktions- und Meßtemperatur insgesamt vier Bis(phospholen)- η^3 -allylnickelchloride nachgewiesen werden können (vgl. auch Tab. 7).

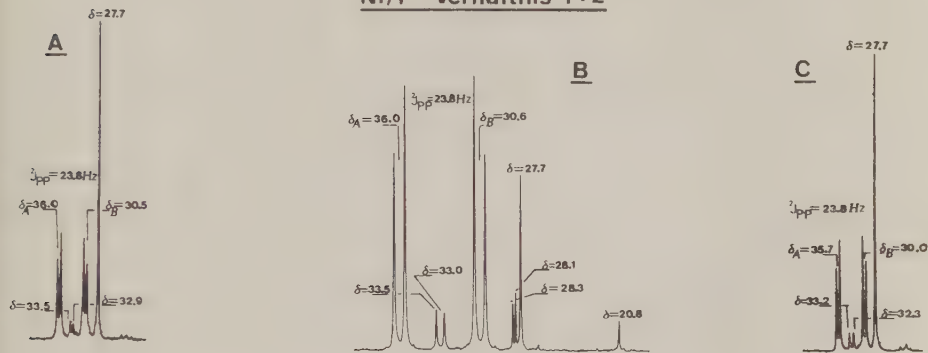
So bilden sich z. B. bei $-80^\circ C$ aus äquimolaren Mengen η^3 -Allylnickelchlorid und 41 64 % eines 1 : 2-Komplexes ($\delta_A = 34.4$ ppm, $\delta_B = 31.8$ ppm, $^2J_{PP} = 27.8$ Hz). Bei Temperaturerhöhung und erneuter Abkühlung auf $-80^\circ C$ wandelt sich dieser Komplex zum Teil in einen neuen 1 : 2-Komplex (13 %; $\delta_A = 36.2$ ppm, $\delta_B = 31.0$ ppm, $^2J_{PP} = 23.8$ Hz) um; gleichzeitig erhöht sich der Anteil zweier diastereomerer 1:1-Komplexe ($\delta = 28.3$ und 28.1 ppm) von 14.4 % auf 83 %.

Die ^{31}P -NMR-Untersuchungen der Reaktion von η^3 -Allylnickelchlorid mit 40, 41 bzw. 52 zeigen, daß die Komplexbildung nicht einheitlich und eindeutig verläuft, sondern in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen unterschiedliche Spezies erhalten werden. Solange deren

Ni/P - Verhältnis 1 : 1



Ni/P - Verhältnis 1 : 2



Ni/P - Verhältnis 2 : 1

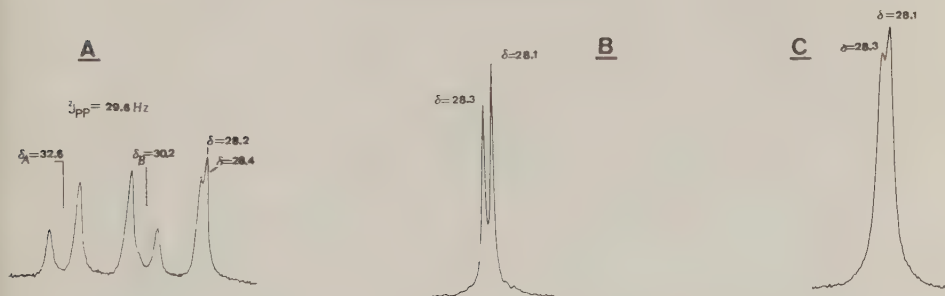


Abb. 19: ^{31}P -NMR-Spektren von Komplexen aus 41 und η^3 -Allylnickelchlorid in CD_2Cl_2

A: Vorbereitung der Probe: -80°C

B: Vorbereitung der Probe: Darst. bei RT; Abkühlung auf -80°C

C: Vorbereitung der Probe: -80°C , Erwärmung auf RT,

Abkühlung auf -80°C

$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl/Ligand}$	Reaktions- und Meßbedin- gungen	$^{31}\text{P-NMR-Daten [ppm, Hz]}$									
		1 : 2 Komplexe					1 : 1 Komplexe				
		δ_A	δ_B	$^2J_{PP}$	%		δ	$\sum$ %	δ	$\sum$ %	%
1 : 1	a	34.4	31.8	27.8	65		28.3	28.1	14.4	32.7	-
	b	38.3	33.4	25	36		28.3	28.1	64	-	-
	c	36.2	31.0	23.8	17		28.3	28.1	83	-	-
1 : 2	a	36.0	30.5	23.8	57		-	-	-	33.5	32.9
	b	36.0	30.6	23.8	74		28.3	28.1	6	33.5	33.0
	c	35.7	30.0	23.8	56		-	-	-	33.2	32.3
2 : 1	a	32.6	30.2	29.6	67		28.4	28.2	33	-	-
	b	-	-	-	-		28.3	28.1	100	-	-
	c	-	-	-	-		28.3	28.1	100	-	-

Tabelle 7: $^{31}\text{P-NMR}$ -Untersuchungen am System $\eta^3\text{-Allylnickelchlorid/41/CD}_2\text{Cl}_2$

a) Vorbereitung der Probe: -80°C

b) Vorbereitung der Probe: Darst. bei RT; Abkühlung auf -80°C

c) Vorbereitung der Probe: -80°C , Erwärmung auf RT, Abkühlung auf -80°C



$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl}$ Ligand	Reaktions- und Meßbedin- gungen	$^{31}\text{P-NMR-Daten [ppm, Hz]}$										
		1 : 2 Komplexe				1 : 1 Komplexe		sonstige Komplexe				
		δ_A	δ_B	$2J_{PP}$	%	δ	$\sum\%$	δ	%	δ	%	
1 : 1	a	32.5	31.0	24.4	54	28.4	27.8	8	30.5	5	28.4	33
	b	-	-	-	-	28.4	27.9	100	-	-	-	-
	c	32.3	30.8	24.4	44	28.4	27.8	6	30.2	4	28.4	46
1 : 2	a	32.5	30.9	24.1	54	-	-	-	30.5	5	28.4	41
	b	33.0	31.8	23.8	47	-	-	-	30.8	5	28.3	48
	c	32.7	31.2	23.8	55	-	-	-	30.7	5	28.4	40
2 : 1	a	33.5	32.4	22.3	26	28.4	27.9	74	-	-	-	-
	b	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	c*	34.2	34.2	-	22	28.2	-	78	-	-	-	-

Tabelle 8: ^{31}P -NMR-Untersuchungen am System $\eta^3\text{-Allylnickelchlorid}/\underline{40}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$

a) Vorbereitung der Probe: -80°C

b) Vorbereitung der Probe: Darst. bei RT; Abkühlung auf -80°C

c) Vorbereitung der Probe: -80°C , Erwärmung auf RT, Abkühlung auf -80°C

* breite ^{31}P -NMR-Signale



40 =

η^3 -C ₃ H ₅ NiCl/ Ligand	Reaktions- und Meßbedin- gung	^{31}P -NMR-Daten [ppm, Hz]											
		1 : 2 Komplexe				1 : 1 Komplexe				sonstige Komplexe			
		δ_A	δ_B	$^2J_{PP}$	%	δ	$\sum\%$	δ	%	δ	%	δ	$\sum\%$
1 : 1	a	37.1	32.6	26.2	84	28.9	28.6	8	35.3	8	-	-	-
	b	37.6	32.9	25.6	77	28.7	28.7	15	35.5	8	-	-	-
	c	37.4	32.7	26.2	74	28.8	28.8	19	35.4	7	-	-	-
1 : 2	a	36.9	32.5	26.2	88	28.8	28.6	3	35.2	9	-	-	-
	b	36.7	32.1	25.6	62	-	-	-	35.0	6	25.7	26	57.6
	c	37.3	32.6	25.9	77	28.8	28.6	17	35.4	6	-	-	-



52 =

Tabelle 9: ^{31}P -NMR-Untersuchungen am System η^3 -Allylnickelchlorid/ $^{52}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$

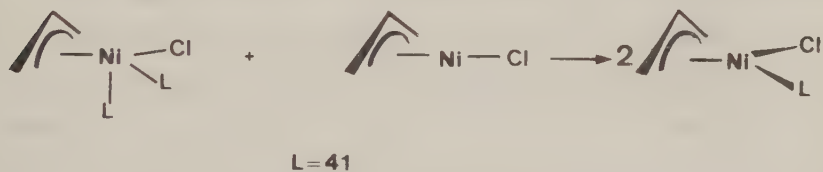
a) Vorbereitung der Probe: -80 °C

b) Vorbereitung der Probe: Darst. bei RT; Abkühlung auf -80 °C

c) Vorbereitung der Probe: -80 °C, Erwärmung auf RT, Abkühlung auf -80 °C

Struktur nicht bekannt ist, lassen sich auch keine Schlußfolgerungen über Katalysevorgänge an derartigen Systemen ziehen.

Die durchgeführten Versuche zeigen weiterhin, daß auch bei einem Verhältnis Ni : 41 von 2 : 1 bei -80°C neben zwei diastereomeren 1 : 1-Komplexen ($\delta = 28.2$ bzw. 28.4 ppm) ein 1 : 2-Komplex (67 %; $\delta_{\text{A}} = 32.6$ ppm, $\delta_{\text{B}} = 30.2$ ppm; $^2J_{\text{PP}} = 29.6$ Hz) gebildet wird. Erwärmt man das Gemisch auf Raumtemperatur und kühlt anschließend wieder auf -80°C ab, sind nur noch die diastereomeren 1 : 1-Komplexe nachweisbar; demnach erfolgt bei Temperaturerhöhung eine irreversible Reaktion zwischen dem 1 : 2-Komplex und dem im Überschuß vorhandenen η^3 -Allylnickelchlorid gemäß

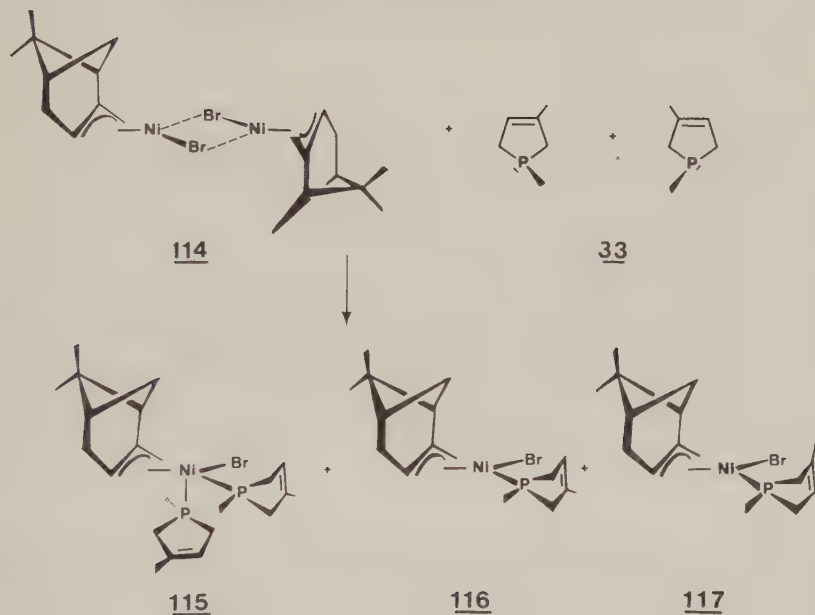


Entsprechend erhält man bei Raumtemperatur aus η^3 -Allylnickelchlorid und 41 (Molverhältnis 2 : 1) nur ein Gemisch der diastereomeren 1 : 1-Komplexe im Verhältnis 1 : 1, die auf diese Weise in reiner Form dargestellt werden können.

6. Versuch zur Racematspaltung von 1,3-Dimethyl-3-phosphen
(33) mit optisch aktivem η^3 -Pinenylnickelbromid (114)

BEHRENS und WILKE¹⁰⁹⁾ konnten zeigen, daß über diastereomere η^3 -Pinenylnickelhalogenid-Phosphan-Komplexe eine Racematspaltung von HORNER-Phosphanen möglich ist. Entsprechend wurde versucht, racemisches 1,3-Dimethyl-3-phosphen (33) in die Enantiomeren zu trennen.

Während nach den Untersuchungen von BEHRENS¹⁰⁹⁾ bei der Umsetzung von HORNER-Phosphanen mit η^3 -Pinenylnickelbromid (114) im Molverhältnis 2 : 1 in hohen Ausbeuten die zwei diastereomeren Phosphan- η^3 -pinenylnickelbromide entstehen, erhält man unter gleichen Bedingungen aus 33 und 114 in Ausbeuten von etwa 60 % Bis(phosphen)- η^3 -pinenylnickelbromid 115; die diastereomeren Mono(phosphen)- η^3 -pinenylnickelbromide 116 und 117 werden nur zu geringen Anteilen gebildet (ca. 6 %). Ein Gemisch von 116 und 117 ist jedoch in Ausbeuten von 70 % erhältlich, wenn man 33 und 114 in äquimolaren Mengen einsetzt. Allerdings gelingt es nicht, diese Diastereomeren durch fraktionierte Kristallisation zu trennen. Somit ist über 116 und 117 keine Racemattrennung von 33 möglich.

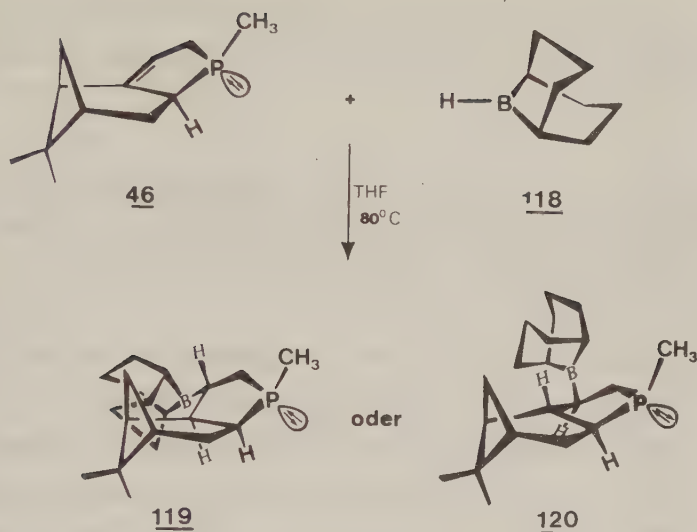


Die Struktur des Bis(phospholenen)- η^3 -pinenylnickelbromids 115 folgt aus der Elementaranalyse sowie den Ergebnissen von ^{31}P -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Untersuchungen. Im ^{31}P -NMR-Spektrum erscheinen wieder die typischen Signale für ein AB-Spektrum ($\delta_{\text{A}} = 22.8 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{B}} = 21.0 \text{ ppm}$; $^2J_{\text{PP}} = 24.4 \text{ Hz}$). Aussagen über die Konstitution von 115 lassen sich aus den spektroskopischen Untersuchungen nicht ableiten, da keine geeigneten Vergleichsdaten vorhanden sind.

7.1 Synthese von (-)-(1S,2R,3S,5R,6S,8R)-3-{9-Borabicyclo-[3.3.1]-nonan-9-yl}-5,9,9-trimethyl-5- λ^3 -phosphatricyclo[6.1.1.0^{2,6}]-decan (119)

Im Zusammenhang mit der Synthese von Phospholanen aus Phospholenen (vgl. Abschn. 3.3.3.1 und 3.3.3.2) wurde auch erwogen, diese Verbindungen durch Hydroborierung mit 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (BBN) (118) und anschließende Hydrolyse darzustellen. Zusätzlich eröffnet ein solches Vorgehen die Möglichkeit zur Herstellung von chiralen Verbindungen, die neben einer Donatorfunktion (P-Atom) zusätzlich eine Acceptorfunktion (B-Atom) enthalten. Derartige Liganden sind zur Darstellung von η^3 -Allylnickelhalogenid-Komplexen von besonderem Interesse (vgl. Abschn. 7.2).

Die Umsetzung von 5,9,9-Trimethyl-5- λ^3 -phosphatricyclo[6.1.1.0^{2,6}]-dec-2(3)-en (46) mit 118 bei 80 °C in Tetrahydrofuran führt einheitlich zu (-)-(1S,2R,3S,5R,6S,8R)-3-{9-Borabicyclo[3.3.1]nonan-9-yl}-5,9,9-trimethyl-5- λ^3 -phosphatricyclo[6.1.1.0^{2,6}]decan (119) (Ausbeute 91 %). Diese Verbindung ist ein weißer pulveriger Feststoff und optisch aktiv ($[\alpha]_D^{22} = -217.3^\circ$; c = 0.79; Pyridin).



Da Hydroborierungen als cis-Additionen ablaufen und das B-Atom spezifisch an das weniger substituierte C-Atom angelagert wird, kann die Reaktion von **46** mit **118** prinzipiell zu **119** oder/und **120** führen. Die spektroskopischen Daten (IR, MS, ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR) sind sowohl mit der Struktur **119** als auch mit **120** zu vereinbaren (vgl. exp. Teil). So läßt auch das ^{13}C -NMR-Spektrum selbst in Verbindung mit Modellbetrachtungen wegen geringer Differenzen der Diederwinkel keine eindeutige Unterscheidung zu. Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen und J_{PC} -Kopplungskonstanten des Hydroborierungsprodukts mit denen von (1S,2R,5R,6S,8R)-5,9,9-Trimethyl-5- λ^3 -phosphatrimicyclo[6.1.1.0^{2,6}]decan (**52**) deutet aber darauf hin, daß der erhaltenen Verbindung die Struktur **119** zukommt. Außerdem liegt es nahe, daß analog zur Hydrierung von **46** bzw. **58** (vgl. Abschnitt 3.3.3.1 und 3.3.3.2) auch bei der Hydroborierung die C=C-

Doppelbindung in 46 von der Seite der geminalen Dimethylanordnung angegriffen wird, zumal auf diesem Wege eine cis-Anellierung erreicht wird.

7.2 Darstellung von (1S,2R,3S,5R,6S,8R)-3-{9-Borabicyclo[3.3.1]nonan-9-yl}-5,9,9-trimethyl-5- λ^3 phosphatricyclo[6.1.1.0^{2,6}]-decan- η^3 -allylnickelchlorid

Beobachtungen bei der homogen katalysierten Codimerisierung von prochiralen Olefinen in Gegenwart von Nickelkomplexen führten zu dem Schluß, daß analog zur asymmetrischen Hydrierung mit Rhodium-Komplexen⁸⁹⁾ durch chelatisierende Liganden die Enantioselektivität erhöht werden könnte. Wegen der geringen Koordinationszahl des Nickels sollten allerdings nur solche Komplexe eine katalytische Aktivität aufweisen, bei denen die Chelatbildung mit dem η^3 -Allylnickelchlorid durch einen Liganden mit Donor- und Acceptorfunktion vermittelt wird. GAIJOWSKI²⁷⁾ zeigte am Beispiel von Dicyclohexylphosphinodiethylaluminamethan, daß derartige Liganden präparativ zugänglich sind. Die Umsetzung dieses Aluminaphosphans mit η^3 -Allylnickelhalogeniden führte jedoch bisher zu keinem Komplex.

Mit (-)-(1S,2R,3S,5R,6S,8R)-3-{9-Borabicyclo[3.3.1]nonan-9-yl}-5,9,9-trimethyl-5- λ^3 -phosphatricyclo[6.1.1.0^{2,6}]decan (119) konnte eine weitere Verbindung dargestellt werden, die neben einer Donor- auch eine Acceptorfunktion enthält. Von Interesse war nun, ob aus 119 und η^3 -Allylnickelchlorid (121) Chelatkomplexe dargestellt werden können.

Setzt man eine Suspension von 119 in Tetrahydrofuran mit 121 bei Raumtemperatur um, so bildet sich ein gelb- bis orangefarbener Komplex der Summenformel $C_{23}H_{39}BClNiP$ (Ausbeute 45 %).

Spektroskopische Untersuchungen erlauben zwar zunächst keine Strukturzuordnung, zeigen aber eindeutig, daß eine Komplexierung zwischen 119 und 121 erfolgt ist. Sowohl in den 1H - als auch in den ^{13}C -NMR-Spektren sind deutliche Unterschiede zwischen der neuen Verbindung und 119 zu erkennen. ^{31}P -NMR-Untersuchungen (s. Abb.

20) zeigen, daß in einer aus 119 und 121 bei $-80^\circ C$ dargestellten Probe fünf verschiedene Spezies vorhanden sind, die jeweils eine bei Komplexierung zu erwartende Verschiebung des Signals nach niederer Feldstärke aufweisen (zum Vergleich 119: $\delta = -23.7$ ppm). Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und erneuter Abkühlung auf $-80^\circ C$ sind nur noch drei Komplexe nachweisbar; die Verbindungen mit den Signalen bei $\delta = 16.7$ und 17.6 ppm haben sich in einen Komplex mit dem Signal bei $\delta = 22.8$ ppm umgewandelt, der zuvor schon zu 73 % vorlag.

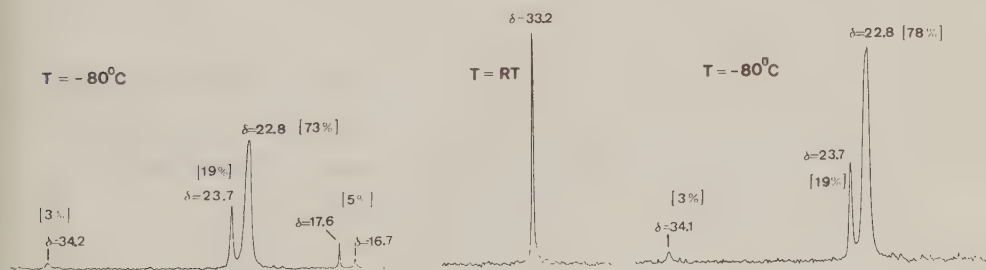
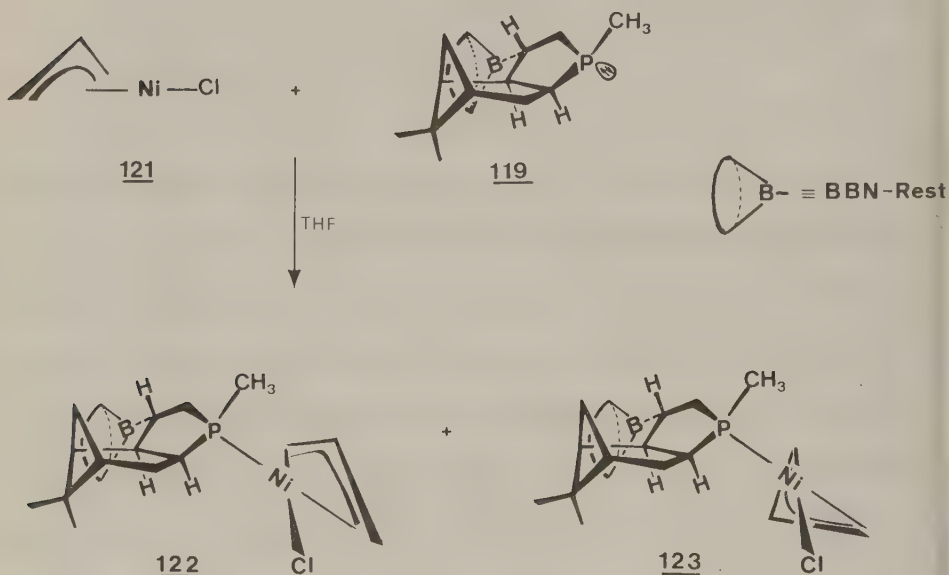
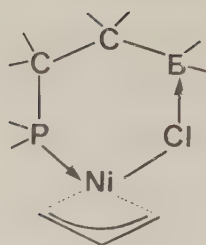
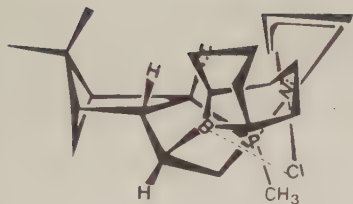


Abb. 20: ^{31}P -NMR-Spektren von Komplexen aus 119 und 121

Bei alleiniger Koordination zwischen dem Ni- und dem P-Atom wäre die Bildung zweier diastereomerer Komplexe mit R- bzw. S-Konfiguration am Ni-Atom (122 bzw. 123) zu erwarten.



Das Auftreten weiterer Signale könnte so gedeutet werden, daß neben 122 und 123 auch Komplexe vorliegen, in denen - wie beispielsweise in 124 - intramolekulare oder aber auch intermolekulare Wechselwirkungen zwischen B- und Cl-Atomen vorhanden sind.



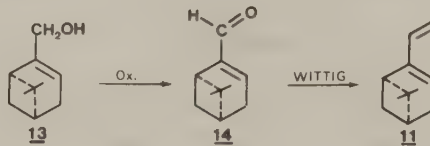
124

Die Strukturaufklärung und die Untersuchung des dynamischen Verhaltens der aus 119 und 121 gebildeten Komplexe bleibt nachfolgenden Untersuchungen vorbehalten.

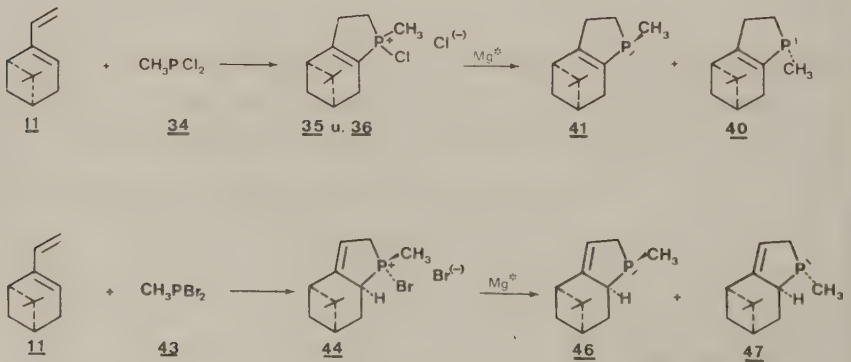
*) Detailzeichnung

8. Zusammenfassung

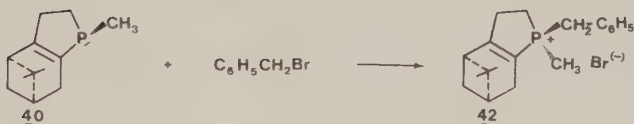
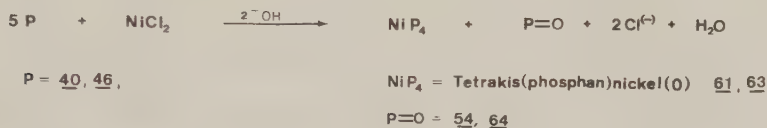
1. Aus (-)-(1R,5S)-Myrtenol (13) konnte durch Oxidation und anschließende WITTIG-Olefinierung des erhaltenen (-)-(1R,5S)-Myrtensals (14) erstmals optisch reines (-)-(1R,5S)-Nopadien (11) synthetisiert werden.



2. Bei der Umsetzung von (-)-(1R,5S)-Nopadien (11) mit Methylchlor- bzw. Methyltribromphosphan entstehen in einer McCORMACK-Reaktion Halogenphospholenium-halogenide, die durch Reduktion mit aktivem Magnesium in Gemische der optisch aktiven Diastereomeren 2-Phospholene 40 und 41 bzw. 3-Phospholene 46 und 47 umgewandelt werden können. Nach destillativer Trennung der Diastereomeren wurde deren Konstitution durch spektroskopische Methoden aufgeklärt.

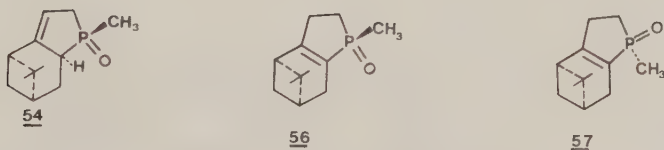


Die absolute Konfiguration der optisch aktiven Phospholene 40 und 46 wurde durch Röntgenstrukturanalyse entsprechender Tetrakis-(phospholen)nickel(O)-Komplexe 62 und 63 bzw. des Benzylbromid-Addukts 42 bestimmt.



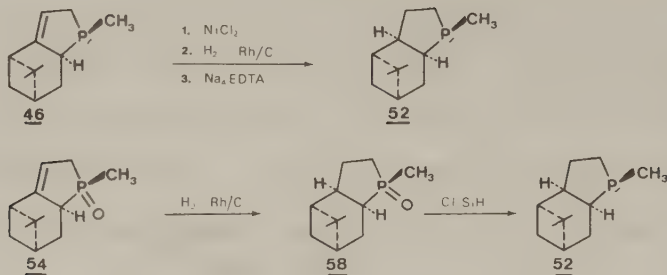
Daraus folgt auch die absolute Konfiguration der Verbindungen 41 und 47.

Durch Hydrolyse der Halogenphospholenium-halogenide 35 und 36 bzw. 44 gelangt man zu den optisch aktiven Phospholenoxiden 56 und 57 bzw. 54.



3. Das 3-Phospholen 46 kann durch Hydrierung eines mit Nickel(II)-chlorid gebildeten Komplexes in das Phospholan 52 umgewandelt werden. Diese Verbindung wird auch erhalten, wenn man das 3-Phospholenoxid 54 hydriert und das dabei gebildete Phospholanoxid 58 an-

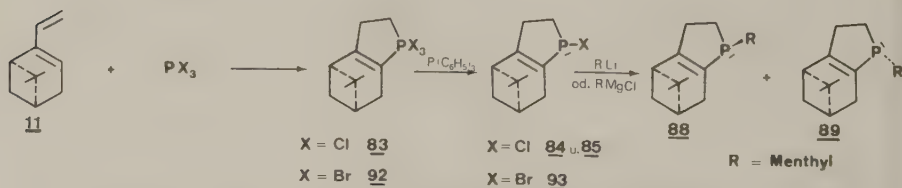
schließlich mit Trichlorsilan reduziert.



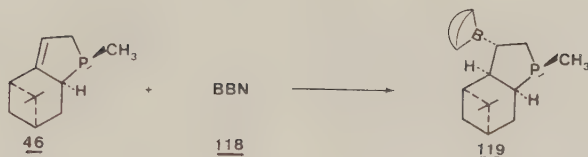
Struktur und absolute Konfiguration von 52 ergeben sich aus spektroskopischen Untersuchungen bzw. aus der Röntgenstrukturanalyse des entsprechenden Tetrakis(phospholan)nickel(0), 61.

Bei der Hydrierung von 46 und 54 erfolgt der Angriff des Wasserstoffs im Unterschied zu Additionen an andere β -Pinen-Systeme von der Seite der geminalen Dimethylanordnung.

4. Durch Umsetzung der aus 11 zugänglichen Halogen-2-phospholene 84 und 85 bzw. 93 mit Menthyl-lithium oder -magnesiumchlorid sind die P-Menthyl-2-phospholene 88 und 89 synthetisierbar.

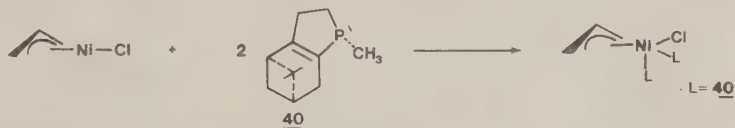


5. Die Reaktion des 3-Phospholens 46 mit 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (118) führt einheitlich zum borsubstituierten Phospholan 119.

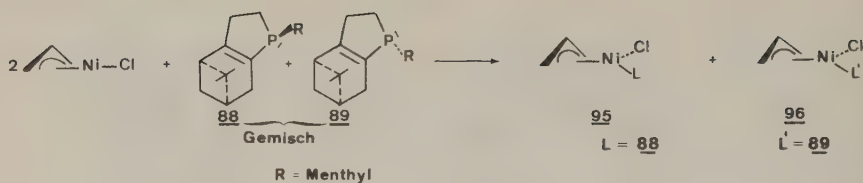


6. Im Zusammenhang mit nachfolgenden Untersuchungen zur homogen katalysierten Dimerisierung und Codimerisierung von Olefinen (s. Punkt 7 und 8) wurde die Komplexbildung der 2-Phospholene 40, 41, 88 und 89, der Phospholane 52 und 119 sowie von 1,3-Dimethyl-3-phospholen (33) mit η^3 -Allylnickelhalogeniden untersucht.

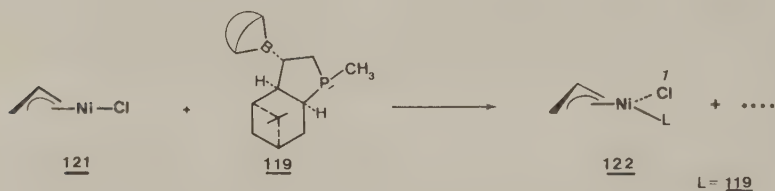
Wie ^{31}P -NMR-Untersuchungen zeigen, bilden sich aus 40, 41 und 52 mit η^3 -Allylnickelchlorid in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und dem Molverhältnis Ligand/ $\text{C}_3\text{H}_5\text{NiCl}$ neben den diastereomeren 1 : 1-Komplexen unterschiedliche Bis(phospholen)- bzw. Bis(phospholan)- η^3 -allylnickelchloride, die sich durch ein strukturdynamisches Verhalten auszeichnen, z. B.



Aus den P-Menthyl-2-phospholenen 88 und 89 können mit η^3 -Allylnickelchlorid unter definierten Bedingungen die 1 : 1-Komplexe 95 und 96 präparativ dargestellt werden:

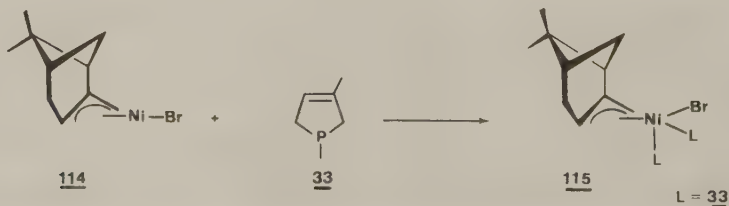


Durch fraktionierte Kristallisation kann aus dem Diastereomeren-gemisch 95 in reiner Form abgetrennt werden. Das boransubstituierte Phospholan 119 bildet mit η^3 -Allylnickelchlorid 1 : 1-Komplexe:



Nach ^{31}P -NMR-Untersuchungen werden neben Formen wie 122 auch Spezies gebildet, in denen 119 möglicherweise als Chelat gebunden ist.

Aus dem 3-Phospholen 33 und η^3 -Pinenylnickelbromid (114) können sowohl ein Bis(phospholen)- η^3 -pinenylnickelbromid 115

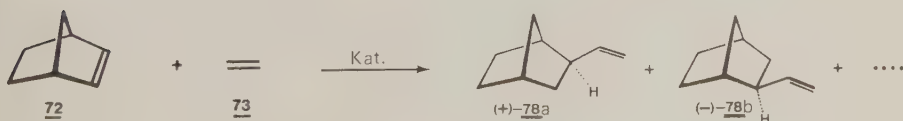


als auch ein Gemisch der diastereomeren Mono(phospholen)- η^3 -pinenylnickelbromide 116 und 117 dargestellt werden. Versuche, diese letzteren durch fraktionierte Kristallisation zu trennen und damit eine

Racemattrennung von 33 zu ermöglichen, führten nicht zum Erfolg.

7. Die homogene Dimerisierung von Propen mit Katalysatoren aus Phospholenen bzw. Phospholanen, η^3 -Allylnickelchlorid und Ethylaluminiumdichlorid führt überwiegend zu 2-Methylpentenen. So werden bei Verwendung von 33, 41, 45, 46 bzw. 52 57 - 66 % (E)-4-Methylpent-2-en (67) gebildet, während mit 1-Methyl-3-phospholen (32) vornehmlich 2-Methylpent-2-en entsteht (ca. 64 %).

8. Während bei der homogen katalysierten Codimerisierung von Norbornen (72) mit Ethylen (73) zu 2-Vinylbicyclo[2.2.1]heptan mit Katalysatoren aus dem optisch aktiven Phospholenen bzw. Phospholanen 40, 41, 45, 46 bzw. 52, η^3 -Allylnickelchlorid und Ethylaluminiumsesquichlorid keine asymmetrische Induktion zu beobachten ist, verläuft diese Reaktion in Gegenwart eines Katalysators aus (-)-(1R,5S,8R)-5-[(1R,3R,4S)-Menthyl]-9,9-dimethyl-5- λ^4 -phosphatri-cyclo[6.1.1.0^{2,6}]dec-2(6)-en-5-yl}- η^3 -allylnickelchlorid (95) und Ethylaluminiumsesquichlorid enantioselektiv. So entsteht bei -70 °C (-)-(1R,2R,4S)-2-Vinylbicyclo[2.2.1]heptan (78b) (e.e. = 61 %). Mit steigender Temperatur nimmt die Enantioselektivität zunächst ab, und bei etwa -45 °C tritt eine Umkehr der Induktion ein, bei weiterer Temperaturerhöhung wird enantioselektiv (+)-(1S,2S,4R)-2-Vinylbicyclo[2.2.1]heptan (78a) gebildet (e.e. = 33 % bei -30 °C).



In allen Fällen erfolgt neben der Codimerisierung eine Polymerisation sowie eine Isomerisierung von 2-Vinylbicyclo[2.2.1]heptan zu den diastereomeren 2-Ethylidenbicyclo[2.2.1]heptanen.

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeine Methoden

Schmelzpunkte:

Die Schmelzpunktbestimmungen erfolgten an einer Schmelzpunktapparatur nach Dr. Tottoli (Modell 510) der Firma Büchi. Die Werte sind nicht korrigiert.

Dichten:

Alle Dichtebestimmungen wurden mit einem digitalen Dichtemeßgerät (Modell DMA 46) der Firma Anton Paar durchgeführt. Alle Angaben sind auf die Eichung des Gerätes mit Luft und bidestilliertem Wasser bei 20 °C bezogen.

Brechungsindices:

Die Brechungsindices wurden mit dem Abbé-Refraktometer der Firma Zeiss durchgeführt.

Drehwerte:

Die Drehwerte der optisch aktiven Verbindungen wurden mit einem Digitalpolarimeter (Modell 241) der Firma Perkin-Elmer gemessen.

Elementaranalysen:

Die elementaranalytischen Bestimmungen wurden von der Firma Dornis und Kolbe, Mülheim a. d. Ruhr, durchgeführt.

Die Spektren der beschriebenen Verbindungen wurden mit folgenden Geräten aufgenommen:

^1H -NMR-Spektren: WP-80- bzw. HX-400-Spektrometer der Firma
(80 und 400 MHz) Bruker

^{31}P -NMR-Spektren: WP-80-Spektrometer der Firma Bruker
(32 MHz)

^{13}C -NMR-Spektren: XL-100- bzw. WM-300-Spektrometer der Firma
(25.2 und 75 MHz) Varian bzw. Firma Bruker

Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf die Standardsubstanz Tetramethylsilan bzw. 80proz. Phosphorsäure.

IR-Spektren: Perkin-Elmer PE 125- und Nicolet 7000-Spektrometer

UV-Spektren: Cary 14-Spektrometer

MS-Spektren: Varian-MAT-Geräte CH5 und CH7 (GC/MS-Kopplung und CI)

Röntgenstrukturanalysen: Einkristalldiffraktometer CAD-4 der Firma
Enraf Nonius

Chromatographische Meßgeräte:

Die analytischen Gaschromatogramme wurden an Geräten der Firma Varian (Modelle 1400, 2700, 3700) und Becker-Packard (Modell 427) auf-

genommen.

Für die präparative gaschromatographische Trennung dienten HPG 402-Geräte der Firma Hupe und Busch.

Die Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie wurde an dem Gerät 5060 der Firma Varian durchgeführt.

I. Allgemeiner Hinweis

Die große Luft- und Hydrolyseempfindlichkeit der vielen hier beschriebenen Verbindungen erforderte absolut wasser- und sauerstofffreie Lösungsmittel. Zur Reinigung und Absolutierung der häufig verwendeten Lösungsmittel Toluol, Tetrahydrofuran, Ether, Pentan und Hexan dienten nach Vortrocknung über Calciumchlorid und Natriumdraht Umlaufdestillationsapparaturen, in denen unter Argon über Kalium-Natrium-Legierung destilliert wurde. Andere Lösungsmittel und Laborchemikalien werden nach den üblichen Methoden getrocknet oder gereinigt¹¹⁰⁾.

Alle Arbeiten mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden unter reinem Argon durchgeführt.

II. Ausgangsverbindungen

Bis(cycloocta-1,5-dien)nickel(0) wurde nach einer von WILKE¹¹¹⁾ angegebenen Methode aus Nickelethanolat und Cycloocta-1,5-dien durch Reduktion mit Triethylaluminium in Gegenwart von Buta-1,3-dien in Toluol hergestellt.

Die Darstellung von η^3 -Allylnickelchlorid erfolgte durch Umsetzung von Allylchlorid mit Bis(cycloocta-1,5-dien)nickel(0) in Ether bei -10°C ¹⁹⁾.

(+)- η^3 -Pinenylnickelbromid wurde aus (-)-Myrtenylbromid und Bis(cycloocta-1,5-dien)nickel(0) in Ether bei -30°C synthetisiert¹¹¹⁾.

Ethylaluminiumdichlorid konnte durch Reaktion von Ethylaluminiumsesquichlorid mit Aluminiumtrichlorid bei 190°C erhalten werden; anschließende Destillation und Umkristallisation aus Pentan führten zu einem reinen Produkt¹¹²⁾.

Aktives Magnesium wurde nach Bogdanović durch Dehydrierung von Magnesiumhydrid gewonnen⁵⁵⁾.

Die Darstellung von 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan erfolgte nach KÖSTER¹¹³⁾ durch Hydroborierung von Cycloocta-1,5-dien mit Ethyldiboran.

Dibrommethylphosphan wurde aus Dichlormethylphosphan und Phosphortribromid dargestellt⁶¹⁾. Die anschließende Rektifikation des Reaktionsgemisches lieferte ein reines Produkt.

(-)-(1R,3R,4S)-Menthylchlorid wurde aus (-)-(1R,3R,4S)-Menthol, Zink und konzentrierter wäßriger Salzsäure hergestellt¹¹⁴⁾. Durch mehrfache Umkristallisation aus Pentan bei -70°C wurde ein optisch reines Produkt erhalten.

GC-Reinheit: 99.7 %

d^{20}_D : 0.9414 g/cm³
Sdp.: 104 °C/30,6 Torr
· $[\alpha]^{21}_D$: -52.8 (unverdünnt)

(+)-Menthyllithium wurde durch Reaktion von (-)-Menthylchlorid mit Lithiumsand in Pentan synthetisiert⁹⁸⁾.

Menthylmagnesiumchlorid wurde durch Umsetzung von (-)-Menthylchlorid mit Magnesium in Ether dargestellt.

Aus Menthylmagnesiumchlorid⁹⁹⁾ mit Phosphortrichlorid bzw. -bromid konnten bei -70 °C in Ether Dichlormenthyl-⁹⁹⁾ bzw. Dibrommenthylphosphan erhalten werden.

Triphenylmethylenphosphan (Ylid) ließ sich über die Dehydrohalogenierung von Triphenylmethylphosphoniumjodid mit Natriumamid in Toluol darstellen¹¹⁵⁾.

Wassersfreies Nickel(II)-chlorid wurde durch Behandlung von handelsüblichen Nickel(II)-chlorid mit Thionylchlorid erhalten¹¹⁶⁾.

2. (-)-(1R,5S)-Myrtenal (14)

Zu einer Suspension von 558.5 g (6.4 mol) aktiven Mangan(II)-dioxids in 500 ml wasserfreiem Chloroform tropfte man unter Rühren bei Raumtemperatur 103 g (0.68 mol) frisch destilliertes (-)-(1R,5S)-Myrtenol (13). Nach weiteren 24 h Rühren bei Raumtemperatur wurde der Feststoff abfiltriert und viermal mit je 300 ml Chloroform gewaschen. Danach wurde das Lösungsmittel abgedampft und der verbliebene Rückstand im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 91.8 g (90 % d. Th.)

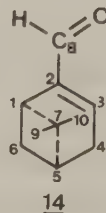
GC-Reinheit: 98.7 %

Sdp.: 100 °C/17,3 Torr

d^{20}_D : 0.9887 g/cm³

$[\alpha]^{21}_D$: -13.82 (unverdünnt)

n^{20}_D : 1.5027



¹H-NMR (80 MHz, C₆D₆, ppm): δ = 1.08 (3H-C9, s); δ = 0.55 (3H-C10, s); δ = 0.79 (endo-H-C6, d); δ = 2.17 (exo-H-C6, m); δ = 2.94 (1H-C5, m); δ = 5.94 (1H-C3, hep.); δ = 9.31 (1H-C8, s)

IR (cm⁻¹): ν = 1680 (C=O); ν = 1620 (C=C)

3. (-)-(1R,5S)-Nopadien (11)

Zu einer Suspension von 486 g (1.77 mol) Triphenylmethylenphosphoran (15) in 2 l Ether tropfte man bei 0 °C unter Rühren innerhalb von 3 h eine Lösung von 220 g (1.5 mol) (-)-Myrtenal (14) in 300 ml Ether. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 18 h bei Raumtemperatur gerührt.

Nach beendeter Reaktion wurde das gebildete Triphenylphosphanoxid abfiltriert und dreimal mit je 400 ml Ether gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden eingeeengt, der verbleibende Rückstand im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 195 g (90 % d. Th.)

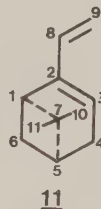
GC-Reinheit: 99.6 %

Sdp.: 65 °C/40 Torr

n_D^{20} : 1.505

d_4^{20} : 0.8862 g/cm³

$[\alpha]_D^{21}$: -2.47 (unverdünnt)



¹H-NMR (80 MHz, C₆D₆, ppm):

δ = 0.85 (3H-C11, s); δ = 1.26 (3H-C10, s); δ = 4.89 (cis-H-C9, m); δ = 5.07 (trans-H-C9, m); δ = 5.44 (1H-C3, m); δ = 6.4 (1H-C8, dd)

IR (cm⁻¹): ν = 1587 und 1625 (C=C)

MS (m/e): 148 (20 %, M⁺); 133 (10 %, M⁺-CH₃); 105 (100 %, Basispeak)

UV (c = 0.105 mol · l⁻¹, THF): $\lambda_{\max}$ (log ϵ) = 242 nm (4.26)

4. Darstellung von Halogenphospholen-halogeniden

4.1. 1-Chlor-1-methyl-3-phospholenium-chlorid (30)⁴⁷⁾

Die Synthese von 30 erfolgte nach einer Vorschrift von McCORMACK⁴⁴⁾. Zu einer Lösung von 90 ml (1 mol) frisch destilliertem Dichlormethylphosphan in 400 ml n-Hexan wurden unter Rühren bei -25 °C 60 g (1.1 mol) flüssiges Buta-1,3-dien hinzugegeben. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur begann nach etwa 2 h die Abscheidung von 30. Nach weiteren 4 Tagen wurde das Produkt abfiltriert, dreimal mit je 50 ml n-Hexan gewaschen und danach im Hochvakuum getrocknet (Ausbeute: 13 g ; 8 % d. Th.). Das so erhaltene 30 wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.

4.2. 1-Chlor-1,3-dimethyl-3-phospholenium-chlorid (31)^{46,47)}

Die Darstellung von 31 erfolgte analog zu der von 30 (s. Abschn. 3.1) aus 100 ml (1.0 mol) Isopren und 117 g (1.0 mol) Dichlormethylphosphan in 400 ml n-Hexan. Nach 5 Tagen wurde das ausgefallene 31 abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet (Ausbeute: 55 g, 30 % d. Th.).

4.3. (1R,5S,8R)-(35) und (1R,5R,8R)-5-Chlor-5,9,9-trimethyl-5- λ^4 -phosphoniatricyclo[6.1.1.0^{2,6}]-dec-2(6)-en-chlorid (36)

Zu einer Lösung von 99.7 g (0.67 mol) (-)-Nopadien (11) in 500 ml n-Pentan wurden bei Raumtemperatur 78.3 g (0.67 mol) Dichlormethylphosphan gegeben und gut vermischt. Nach etwa 1 h begann die Abscheidung eines Gemisches aus 35 und 36. Nach 2tägigem Stehen bei Raumtemperatur wurde der ausgefallene weiße Feststoff abfiltriert

dreimal mit jeweils 200 ml n-Pentan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

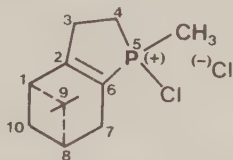
Ausbeute: 22.6 g (12.7 % d. Th.) 35/36

Weitere Mengen von 35/36 konnten durch Stehenlassen des Filtrats und wiederholte Filtration gewonnen werden; gegebenenfalls wurden die Filtrate durch Abdampfen des Lösungsmittels eingengt.

Nach insgesamt 4 Filtrationen und einer Reaktionszeit von 6 Monaten betrug die Ausbeute an 35/36 139 g (78 % d. Th.).

Schmp.: 155 - 157 °C (Zersetzung)

³¹P-NMR (32 MHz, CD₂Cl₂, ppm): δ = 104.8



35 u. 36

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, ppm): δ = 0.76 (endo-CH₃-C9, s); δ = 1.31 (exo-CH₃-C9, s); δ = 1.36 (endo-H-C10, d, ²J_{HH} = 9.6 Hz); δ = 2.32 (1H-C8, m); δ = 2.53 (1H-C1, m); δ = 2.55 (exo-H-C10, m); δ = 3.03 (CH₃-P5, d, ²J_{HP} = 3.03 Hz)

¹³C-NMR (25.2 MHz, CD₂Cl₂, ppm); Meßtemperatur: T = -60 °C

δ = 26.0 (C₄, ¹J_{PC} = 54 Hz); δ = 25.7 (C3, ²J_{PC} = 7.8); δ = 186.8 (2, ²J_{PC} = 35.7 Hz); δ = 115.6 (C6, ¹J_{PC} = 83.5 Hz); δ = 34.6

(C7, $^2J_{PC} = 6.5$ Hz); $\delta = 38.6$ (C₈, $^3J_{PC} = 9.3$ Hz); $\delta = 39.4$ (C9, $^4J_{PC} = 2.0$ Hz); $\delta = 45.5$ (C1, $^3J_{PC} = 14.0$ Hz); $\delta = 29.0$ (C10, $^4J_{PC} = 2.2$ Hz); $\delta = 24.9$ (exo-CH₃ an C9, $^5J_{PC} = 1.4$ Hz); $\delta = 20.2$ (endo-CH₃ an C9); $\delta = 17.5$ (CH₃ an P5, $^1J_{PC} = 51.3$ Hz)

IR (cm⁻¹): $\nu = 1610$ (C=C)

Elementaranalyse:

		C	H	P	CL
C ₁₂ H ₁₉ Cl ₂ P (265.2)	ber.	54.36	7.22	11.68	26.74
	gef.	51.89 ⁺)	7.20	11.69	26.54

⁺) Bei der Bestimmung des C-Wertes ist ein Fehler unterlaufen. Auf eine Wiederholung wurde verzichtet, da alle anderen Werte recht genau sind.

4.4. (1R, 5S, 6S, 8R)-5-Brom-5,9,9-trimethyl-5- λ^4 -
phosphoniatricyclo[6.1.1.0^{2,6}] dec-2(3)-en-bromid (44)

Die Darstellung von 44 erfolgte analog der von 36 (s. Abschn. 4.3.) aus 168 g (1.14 mol) (-)-Nopadien (11) und 233,9 g (1.14 mol) Dibrommethylphosphan (43) in 1,5 l n-Pentan. Nach 24 h wurde das ausgefallene weiße Addukt 44 abfiltriert, viermal mit je 300 ml n-Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 137 g (34 % d. Th.)

Weitere Mengen von 44 konnten durch Stehenlassen des Filtrats und wiederholte Filtration gewonnen werden. Nach insgesamt 5 Filtrationen und einer Reaktionszeit von 5 Tagen betrug die Ausbeute an 44 334 g (83 % d. Th.).

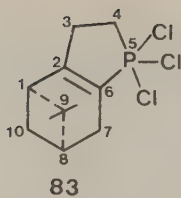
4.5. 5,5,5-Trichlor-9,9-dimethyl-5-phosphatricyclo-
[6.1.1.0^{2,6}] dec-2(6)-en (83)

Analog zu 36 wurde 83 aus 46.5 g (0.31 mol) (-)-Nopadien (11) und 43,2 g (0.31 mol) Phosphortrichlorid in 150 ml n-Pentan dargestellt. Nach 4 Tagen filtrierte man das ausgefallene Addukt 83 ab, wusch viermal mit je 100 ml n-Pentan und trocknete im Hochvakuum.

Ausbeute: 16.8 g (18.7 % d. Th.)

Die vereinigten Filtrate ließ man für die weitere Reaktion bei Raumtemperatur stehen.

³¹P-NMR (32 MHz, CD₂Cl₂, ppm): δ = 114.5



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , ppm):

$\delta = 0.83$ (endo- $\text{CH}_3\text{-C9}$, s); $\delta = 1.42$ (exo- $\text{CH}_3\text{-C9}$, s); $\delta = 1.43$ (endo- H-C10 , d, $^2J_{\text{HH}} = 10.0$ Hz); $\delta = 2.49$ (1H- C8 , m, $^4J_{\text{HP}} = 5.6$ Hz); $\delta = 2.78$ (1H- C1 , m, $^4J_{\text{HP}} = 5.6$ Hz);

IR (cm^{-1}): $\nu = 1596$ und 1615 ($\text{C}=\text{C}$);

4.6. 5,5,5-Tribrom-9,9-dimethyl-5-phosphatricyclo-
 $[6.1.1.0^{2,6}]$ decen (92)

Die Darstellung von 92 erfolgte analog der von 36 (s. Abschn. 4.3) aus 77 g (0,52 mol) (-)-Nopadien (11) und 141.9 g (0,52 mol) Phosphortribromid in 300 ml n-Pentan. Nach 24 h wurde das ausgefallene schwach gelbliche Addukt 92 abfiltriert, dreimal mit je 200 ml n-Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.
Ausbeute: 134 g (61 % d. Th.)

5. Darstellung von Phospholenen

5.1. 1-Methyl-3-phospholen (32)^{46,47)}

Zu einer auf $0-3^\circ\text{C}$ gekühlten Suspension von 18 g (0.11 mol) 30

in 100 ml Tetrahydrofuran wurden unter kräftigem Rühren innerhalb von 30 min. portionsweise 6,6 g (0.23 mol) aktives Magnesium⁵⁵⁾ gegeben und 24 h bei Raumtemperatur gerührt.

Anschließend tropfte man bei 0° C innerhalb von 15 min. 55 ml konz. Salzsäure hinzu. Nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum (Wasserstrahlpumpe) wurde der verbleibende Rückstand mit 5proz. Natronlauge neutralisiert. Das Phosphen 32 wurde dann durch Wasserdampfdestillation abgetrennt, über Drierite ($\text{CaSO}_4 \times 0.5 \text{ H}_2\text{O}$) getrocknet und bei Normaldruck destilliert.

Ausbeute: 9,9 g (89.3 % d. Th.)

GC-Reinheit: 96 %

Sdp.: 114-115° C / 760 Torr

5.2. 1,3-Dimethyl-3-phosphen (33)^{46,47)}

Die Darstellung von 33 erfolgte analog zu der von 32 (s. Abschn. 5.1) aus 45.3 g (0.25 mol) 31 und 8,1 g (0.33 mol) aktives Magnesium in 300 ml Tetrahydrofuran. Nach Aufarbeitung wurden 21 g 33 (Ausbeute: 75 % d. Th.) als farblose Flüssigkeit mit starkem Phosphangeruch erhalten.

GC-Reinheit: 94 %

Sdp.: 138-140° C / 760 Torr

Anmerkung:

Die Ergebnisse der Reduktionen von 30 bzw. 31 bei anderen Reaktionsbedingungen sind in Tab. 3 (s.S. 22) aufgeführt.

5.3 $(-)-(1R,5S,8R)-(40)$ und $(-)-(1R,5R,8R)-5,9,9$ -Trimethyl-5- λ^3 -phosphatricyclo[6.1.1.0^{2,6}]-dec-2(6)-en (41)

Zu einer Suspension von 77,7 g (0.3 mol) eines Gemisches von 35 und 36 in 1,2 l Tetrahydrofuran wurden unter Rühren bei 10° C portionsweise 8,2 g (0.34 mol) aktives Mangesium hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wurde fünfmal mit je 200 ml Ether extrahiert, das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen abgedampft und der verbleibende ölige Rückstand zunächst im Hochvakuum (Sdp.: 45-48° C / 10⁻³ Torr) destilliert. Dabei erhielt man 45.8 g (Ausbeute: 80.6 % d. Th.) eines Gemisches aus 40 und 41 im Verhältnis von etwa 1 : 1. Durch Fraktionierung an einer Fischer-Spaltröhrkolonne (HMS-500) wurden 40 und 41 in reiner Form isoliert.

40

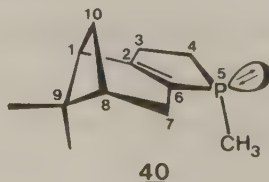
GC-Reinheit: 99,6 %

Sdp.: 66° C / 2 Torr

d²⁰: 0,987 g / cm³

[α]_D²²: -66.45 (unverdünnt)

³¹P-NMR (32 MHz, Toluol-d₈, ppm): δ = -12.5



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Toluol- d_8 , ppm):

$\delta = 0.77$ (endo- $\text{CH}_3\text{-C9,s}$); $\delta = 0.96$ ($\text{CH}_3\text{-P5,d}$, $^2J_{\text{HP}} = 2,7$ Hz);
 $\delta = 1.11$ (endo- H-C10,d , $^2J_{\text{HH}} = -8.6$ Hz); $\delta = 1.18$ (exo- $\text{CH}_3\text{-C9,s}$);

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.2 MHz, Toluol- d_8 , ppm):

$\delta = 130.9$ ($\text{C6, } ^1J_{\text{PC}} = 13.7$ Hz); $\delta = 37.10$ ($\text{C7, } ^2J_{\text{PC}} = 5.7$ Hz);
 $\delta = 156.36$ ($\text{C2, } ^2J_{\text{PC}} = 2.8$ Hz); $\delta = 30.84$ ($\text{C4, } ^1J_{\text{PC}} = 19$ Hz);
 $\delta = 26.51$ (exo- $\text{CH}_3\text{-C9, } ^5J_{\text{PC}} = 1.4$ Hz); $\delta = 20.81$ (endo- $\text{CH}_3\text{-C9}$);
 $\delta = 12.49$ ($\text{CH}_3\text{-P5, } ^1J_{\text{PC}} = 23.8$ Hz);

IR (cm^{-1}) : $\nu = 1618$ ($\text{C}=\text{C}$)

MS (m/c) : 194 (100 %, M^+); 179 (98 %, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$);

41

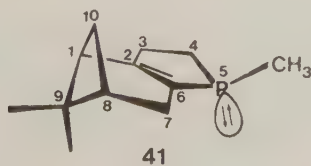
GC-Reinheit: 99,6 %

Sdp.: $63^\circ\text{C} / 2$ Torr

d^{20} : 0,9784 g / cm^3

$[\alpha]_{\text{D}}^{22}$: -0.327 (unverdünnt)

$^{31}\text{P-NMR}$ (32 MHz, Toluol- d_8 , ppm): $\delta = -15.1$



¹H-NMR (400 MHz, Toluol-d₈, ppm):

$\delta = 0,74$ (endo-CH₃-C9,s); $\delta = 0,94$ (CH₃-P5,d, $^2J_{HP} = 2,5$ Hz);
 $\delta = 1,12$ (endo-H-C10,d, $^2J_{HH} = -8.3$ Hz); $\delta = 1,19$ (exo-CH₃-C9,s);

¹³C-NMR (25.2. MHz, Toluol-d₈, ppm):

$\delta = 131,89$ (C6, $^1J_{PC} = 11.8$ Hz); $\delta = 36.7$ (C7, $^2J_{PC} = 4.2$ Hz);
 $\delta = 155,77$ (C2, $^2J_{PC} = 3.3$ Hz); $\delta = 31.09$ (C4, $^1J_{PC} = 18.6$ Hz);
 $\delta = 26,33$ (exo-CH₃-C9); $\delta = 21.44$ (endo-CH₃-C9); $\delta = 13.9$
 (CH₃-P5, $^1J_{PC} = 24.0$ Hz);

IR (cm⁻¹): $\nu = 1618$ (C=C)

MS (m/c): 194 (100 %, M⁺); 179 (98 %, M⁺-CH₃)

Elementaranalyse:

		C	H	P
C ₁₂ H ₁₉ P (194.26)	ber.	74.20	9.86	15.94
	gef.	74.22	9.85	16.04

5.4. (+)-(1R,5S,6S,8R)-(45) und (-)-(1R,5R,6S,8R)-

5,9,9-Trimethyl-5- λ³-phosphatricyclo [6.1.1.0^{2,6}]-

dec-2(3)-en (46)

Die Darstellung von 45/46 erfolgte analog zu der von 40/41

(s. Abschn. 5.3.) aus 137 g (0.39 mol) 44 und 12 g (0.5 mol)

aktivem Magnesium in 2 l Tetrahydrofuran. Nach Aufarbeitung wurden

65 g (Ausbeute: 87 % d. Th.) eines farblosen Flüssigkeitsgemisches aus 45 (16 %) und 46 (83 %) erhalten. Dieses Gemisch wurde an einer Fischer-Spaltrohrkolonne (HMS-500) fraktioniert, wobei 45 und 46 in reiner Form anfielen.

45

GC-Reinheit: 99.5 %

Sdp.: 67° C / 2 Torr

d^{20}_D : 0.9885 g / cm³

n^{20}_D : 1.5406

$$[\alpha]^{22}_D = + 34.89 \quad (\text{unverdünnt})$$

³¹P-NMR (32 MHz, Toluol-d₈, ppm): $\delta = 8.0$



¹H-NMR (400 MHz, Toluol-d₈, ppm):

$\delta = 0.92$ (endo-CH₃-C9, s); $\delta = 1.07$ (endo-H-C10, d, $^2J_{HH} = 9.2$ Hz);

$\delta = 1.14$ (exo-CH₃-C9, s und CH₃-P5, d, $^2J_{HP} = 2.1$ Hz); $\delta = 2.97$

(1H-C6, m); $\delta = 5.24$ (1H-C3, m);

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.2 MHz, Toluol- d_8 , ppm):

$\delta = 41.4$ (C6 , $^1J_{\text{PC}} = 7.5$ Hz); $\delta = 32.4$ (C7 , $^2J_{\text{PC}} = 8.1$ Hz); $\delta = 154.0$
 $^1J_{\text{PC}} = 19.2$ Hz); $\delta = 27.0$ (exo- $\text{CH}_3\text{-C9}$); $\delta = 23.1$ (endo- $\text{CH}_3\text{-C9}$);
 $\delta = 14.0$ ($\text{CH}_3\text{-P5}$, $^1J_{\text{PC}} = 21.7$ Hz);

IR (cm^{-1}) : $\nu = 1640$ ($\text{C}=\text{C}$)

MS (m/e) : 194 (85 %, M^+); 179 (45 %, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$);
 125 (100 %, Basispeak);

46

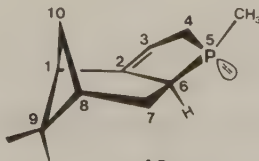
GC-Reinheit: 99.5 %

Sdp.: 71°C / 2 Torr

d^{20}_{40} : 1.0092 g / cm^3

$[\alpha]^{22}_{\text{D}}$: -124.92 (unverdünnt)

$^{31}\text{P-NMR}$ (32 MHz, Toluol- d_8 , ppm): $\delta = -5.1$



46

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Toluol- d_8 , ppm):

$\delta = 0.76$ ($\text{CH}_3\text{-P5}$, d, $^2J_{\text{HP}} = 3.9$ Hz); $\delta = 0.84$ (endo- H-C10 , d, $^2J_{\text{HH}} =$
 -9.8 Hz); $\delta = 0.89$ (endo- $\text{CH}_3\text{-C9}$, s); $\delta = 1.16$ (exo- $\text{CH}_3\text{-C9}$, s);
 $\delta = 3.19$ (1H-C6, m); $\delta = 5.22$ (1H-C3, m);

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, Toluol- d_8 , ppm):

$\delta = 38.76$ (C6 , $^1J_{\text{PC}} = 14.1$ Hz); $\delta = 26.41$ (C7); $\delta = 151.73$ (C2);
 $\delta = 117.17$ (C3); $\delta = 32.92$ (C4); $\delta = 27.38$ (exo- CH_3 - C9);
 $\delta = 22.87$ (endo- CH_3 - C9); $\delta = 5.82$ (CH_3 - P5 , $^1J_{\text{PC}} = 24.3$ Hz);

IR (cm^{-1}) : $\nu = 1649$ ($\text{C}=\text{C}$)

MS (m/e) : 194 (60 %), M^+ ; 179 (35 %, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$);
 43 (100 %, Basispeak);

Elementaranalyse:

		C	H	P
$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{P}$ (194.26)	ber.	74.2	9.86	15.94
	gef.	74.56	9.34	16.06

5.5. endo- und exo-5-Chlor-9,9-dimethyl-5- λ^3 -
 phosphatricyclo[6.1.1.0^{2,6}]dec-2(6)-en (84) und (85)

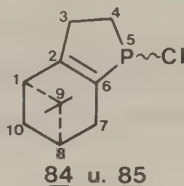
Zu einer Lösung von 15.1 g (53 mmol) 83 in 40 ml Methylenchlorid tropfte man unter Rühren bei Raumtemperatur innerhalb von 30 min. die Lösung von 19.8 g (75.6 mmol) Triphenylphosphan in 40 ml Methylenchlorid. Nach beendeter Zugabe wurde noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden 350 ml Pentan zugegeben, wobei ein Zweiphasengemisch entstand. Die obere Phase wurde abgetrennt, dann wurden die Lösungsmittel abgedampft und das verbliebene gelborange Öl bei 10^{-3} Torr destilliert. Nach einem Vorlauf (ca. 0,5 g) wurden 7,5 g (66 % d.Th.) eines Gemisches aus 84 und 85 erhalten.

Sdp.: $70^{\circ}\text{C} / 10^{-3}\text{ Torr}$

Zusammensetzung $^{31}\text{P-NMR}$ (32 MHz, Toluol- d_8 , ppm):

$\delta = 135.5$ (72 %) Verbindung I

$\delta = 134.2$ (28 %) Verbindung II



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Toluol- d_8 , ppm): Meßtemperatur -60°C

$\delta = 0.61$ (endo- $\text{CH}_3\text{-C9}, \text{s}, \text{II}$); $\delta = 0.9$ (endo- $\text{CH}_3\text{-C9}, \text{s}, \text{I}$);

$\delta = 0.99$ (endo- $\text{H-C10}, \text{d}$, $^2J_{\text{HH}} = -8.9\text{ Hz}$, I); $\delta = 1.13$ (exo- $\text{CH}_3\text{-C9}, \text{s}, \text{II}$);

$\delta = 1.14$ (exo- $\text{CH}_3\text{-C9}, \text{s}, \text{I}$); $\delta = 1.17$ (endo- $\text{H-C10}, \text{d}, \text{II}$);

IR (cm^{-1}) : $\nu = 1605$ ($\text{C}=\text{C}$)

MS (m/e) : 214 (20 %, M^+); 179 (10 %, $\text{M}^+ - \text{Cl}$);

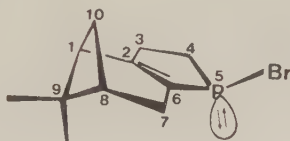
5.6. (1R,5R,8R)-5-Brom-9,9-dimethyl-5- λ^3 -phosphatricyclo [6.1.1.0^{2,6}] dec-2(6)-en (93)

Analog der Darstellung von 84/85 (vgl. Abschn. 5.5.) wurde 93 aus 123,8 g (0.3 mol) 92 und 99.5 g (0.37 mol) Triphenylphosphan in 300 ml Methylenchlorid dargestellt. Nach der Destillation (z.T. Zersetzung zu einem gelben Feststoff) sowie Umkristallisation aus Ether bei -70°C erhielt man 8 g (Ausbeute: 10.5 % d. Th.) 83 in reiner Form.

GC-Reinheit: 96.1. %

Sdp.: 136-138° C / 10⁻³ Torr

³¹P-NMR (32 MHz, Toluol-d₈, ppm): δ = 131.7



93

¹H-NMR (400 MHz, Toluol-d₈, ppm):

δ = 0.77 (endo-CH₃-C9,s); δ = 0.99 (endo-H-C10,d, ²J_{HH} = -10 Hz);

δ = 1.10 (exo-CH₃-C9,s); δ = 2.04 (1H-C1,m); δ = 2.21 (exo-H-C10,m, ²J_{HH} = -10 Hz); δ = 2.43 (2H-C7,s);

5.7. [(1R,3R,4S)-5-Menthyl] -9,9-dimethyl-5- λ³-
phosphatricyclo [6.1.1.0^{2,6}]dec-2-(6)-ene (88, 89, 90 und 91)

a) Zu einer Lösung von 28.55 mmol Menthylmagnesiumchlorid 99 in 25 ml Ether wurde unter Rühren bei -30° C innerhalb von 1,5 h eine Lösung von 5 g (19.38 mmol) 93 in 20 ml Ether getropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch im Verlauf von 24 h auf Raumtemperatur erwärmt.

Danach wurde die Reaktionslösung durch Zugabe von 25 ml einer 25proz. wäßrigen Ammoniumchlorid-Lösung hydrolisiert, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit je 50 ml

Ether extrahiert. Aus den vereinigten organischen Phasen wurde das Lösungsmittel abgedampft und der verbleibende viskose Rückstand über eine Zincke-Destillationsapparatur destilliert. Dabei wurden 2.1 g (34 % d. Th.) eines Gemisches erhalten (Sdp.: 130-134^o C / 10⁻³ Torr), das nach gaschromatographischer Analyse sowie GC/MS-Kopplung aus 88 (56.1 %), 89 (31.0 %), 90 (9.8 %) und 91 (3.0 %) besteht.

³¹P-NMR (32 MHz, Toluol-d₈, ppm) :

88 δ = 2,5; 89 δ = 11.1; 90 δ = 3.5; 91 δ = -0.9

Durch Destillation von 23 g (aus mehreren Versuchen) des Gemisches 88-91 über eine Spaltrohrkolonne (HSM-500) konnte 88 auf 75.5 % angereichert werden (Sdp.: 97-98^o C / 0.1 Torr).

b) Auf analoge Weise wurde ein Gemisch aus 88-91 durch Umsetzung von 6.9 g (3.22 mmol) eines Gemisches von 84 und 85 mit 9 g (4.5 mmol) Menthylmagnesiumchlorid bzw. Menthyllithium in 40 ml Ether erhalten.

Ausbeute: 7.7 g (75 % d.Th.) des Gemisches aus

88 (45 %), 89 (31 %), 90 (5 %) und 91 (19 %).

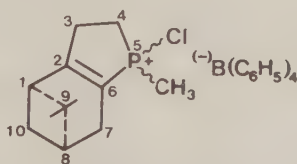
6. (1R,5R,8R)- (38) und (1R,5S,8R)-5-Chlor-
5,9,9-trimethyl-5- λ^4 -phosphoniatricyclo [6.1.1.0^{2,6}]-
dec -2(6)-en-tetraphenylborat (39)

Zu einer Lösung von 0.25 g (Q94 mmol) eines Gemisches von 35 und 36 in 25 ml Methylenchlorid wurden unter Rühren bei Raumtemperatur 0.32 g (Q94 mmol) Natriumtetraphenylborat 37 in fester Form hinzugegeben. Diese Reaktionsmischung ließ man 2 h bei Raumtemperatur rühren, filtrierte anschließend das entstandene Natriumchlorid ab, wusch dreimal mit je 10 ml Methylenchlorid und dampfte das Lösungsmittel der vereinigten Filtrate ab. Der verbliebene Rückstand, ein Gemisch aus 38 und 39, wurde im Hochvakuum getrocknet:
 Ausbeute: 0.51 g (99 % d. Th.)

³¹P-NMR (32 MHz, CD₂Cl₂, ppm): Meßtemperatur -30° C

δ = 82.1 (37 %) Verbindung I

δ = 81.2 (63 %) Verbindung II



38 u. 39

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, ppm):

δ = 0.65 (endo-CH₃-C9,s,II); δ = 0.94 (endo-CH₃-C9,s,I);

δ = 1.06 (endo-H-C10,d,I); δ = 1.20 (endo-H-C10,d,II); δ = 1.32

(exo-CH₃-C9,s,II); $\delta = 1.38$ (exo-CH₃-C9,s,I); $\delta = 1.40$ (CH₃-P5,
d, $^2J_{HP} = 12$ Hz, I); $\delta = 1.61$ (CH₃-P5,d, $^2J_{HP} = 13$ Hz, II);

7. (1R,5R,8R)-5-Benzyl-5,9,9-trimethyl-5- λ^4 -
phosphoniatricyclo[6.1.1.0^{2,6}]dec-2(6)-en-bromid (42)

Zu einer Lösung von 0.64 g (3.3 mmol) 40 in 20 ml Ether tropfte man unter Rühren bei Raumtemperatur 0.5 ml (4.2 mmol) frisch destilliertes Benzylbromid und rührte anschließend 24 h. Danach wurde der gebildete farblose Niederschlag abfiltriert, dreimal mit je 15 ml Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Nach Umkristallisation aus Essigsäureethylester/Methanol (9:1) erhielt man 1 g (84 % d. Th.) 42 als farblose Nadeln.

Schmp.: 207-212 °C (Zersetzung)

31 P-NMR (32 MHz, CD₃OD, ppm): $\delta = 54.6$

Elementaranalyse:

		C	H	P	Br
C ₁₉ H ₂₆ BrP (365.3)	ber.	62.47	7.17	8.48	21.87
	gef.	62.39	7.30	8.52	21.78

8.1. (-)-(1S,2R,5R,6S,8R)-5,9,9-Trimethyl-5- λ^3 -phos-
phatricyclo[6.1.1.0^{2,6}]decan (52)

a) Eine Mischung von 1,4 g 5 % Rhodium/Kohle, 10 g (51.6 mmol) 46
35 g (270 mmol) wasserfreies Nickel(II)-chlorid¹¹⁶⁾ und 500 ml

absoluten Ethanols wurde in einem 11-Rührautoklaven bei einem Wasserstoffdruck von 50 bar und 60° C hydriert. Nach 4 Tagen war die Aufnahme von Wasserstoff beendet. Der Katalysator wurde anschließend abfiltriert und die dunkelrote Lösung eingedampft. Der verbliebene rotbraune Rückstand 50 wurde ohne weitere Charakterisierung verwendet.

- b) Zu einem Gemisch von 150 g (0.36 mol) des Tetranatriumsalzes der Ethylendiamintetraessigsäure (Na_4EDTA) (51), 1 l Wasser und 0,4 l Ether wurden unter Rühren bei Raumtemperatur 44 g 50 zugegeben. Anschließend rührte man 24 h bei Raumtemperatur, wobei die wäßrige Phase eine blaue Farbe annahm. Danach wurde die etherische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal mit jeweils 200 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden eingeengt und der verbleibende Rückstand im Hochvakuum destilliert. Dabei wurde eine farblose Flüssigkeit erhalten, die nach gaschromatographischer Analyse neben 30 % unumgesetztem 46 70 % 52 enthielt. Durch Fraktionierung an einer Spaltrohrkolonne (HMS-500) konnte 52 in reiner Form abgetrennt werden.
- Ausbeute: 6.2 g (60 % d. Th.)

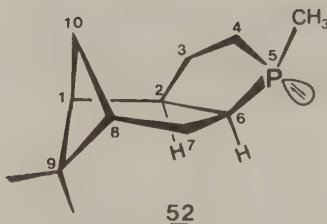
GC-Reinheit: 99.7 %

Sdp.: 83° C / 1 Torr

d^{20}_D : 0.9973 g / cm³

$[\alpha]^{22}_D$: -152.91 (unverdünnt)

^{31}P -NMR (32 MHz, Toluol- d_8 , ppm): $\delta = -17.9$



^1H -NMR (400 MHz, Toluol- d_8 , ppm):

$\delta = 0.79$ ($\text{CH}_3\text{-P5}, d, {}^2J_{\text{HP}} = 3.7$ Hz); $\delta = 0.89$ (endo-H-C10, $d, {}^2J_{\text{HH}} = -10.1$ Hz); $\delta = 0.88$ (endo- $\text{CH}_3\text{-C9}, s$); $\delta = 1.16$ (exo- $\text{CH}_3\text{-C9}, s$); $\delta = 2.21$ (1H-C6, m); $\delta = 2.46$ (1H-C2, $m, {}^2J_{\text{HP}} = 17.8$ Hz);

^{13}C -NMR (75 MHz, Toluol- d_8 , ppm):

$\delta = 30.58$ (C6, ${}^1J_{\text{PC}} = 16.3$ Hz); $\delta = 26.99$ (C7 od. C3); $\delta = 45.9$ (C2, ${}^2J_{\text{PC}} = 6.4$ Hz); $\delta = 32.10$ (C3 od. C7); $\delta = 26.99$ (exo- $\text{CH}_3\text{-C9}$); $\delta = 20.72$ (endo- $\text{CH}_3\text{-C9}$); $\delta = 7.59$ ($\text{CH}_3\text{-P5}, {}^1J_{\text{PC}} = 29$ Hz);

MS (m/e): 196 (70 %), M^+ ; 181 (90 %, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$);

41 (100 %, Basispeak);

Elementaranalyse:

		C	H	P
$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{P}$ (196, 28)	ber.	73.43	10.78	15.78
	gef.	73.36	10.86	15.88

8.2. Darstellung von 52 aus (-)-(1S,2R,5R,6S,8R)-
5,9,9-Trimethyl-5- λ^5 -phosphatricyclo [6.1.1.0^{2,6}]-
decan-5-oxid (58)

Zu einer Lösung von 1.2 g (5.7 mmol) 58 in 15 ml Toluol wurde 0.58 g (5.7 mmol) Triethylamin gegeben. Nach Abkühlung auf etwa 0° C wurde unter Rühren 0,77 g (5.7 mmol) Trichlorsilan innerhalb von 30 min. zugetropft. Anschließend erhitze man das Reaktionsgemisch 24 h auf 80-90° C. Nach dem Abkühlen auf 0° C wurde unter Rühren 20 ml 20proz. Natronlauge zugetropft. Danach wurde die organische Phase abgetrennt, und die wäßrige Phase zweimal mit je 15 ml Ether extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, die Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgedampft und der verbleibende Rückstand im Hochvakuum destilliert. Dabei erhielt man 1.04 g (94 % d. Th.) 52 (Reinheit: 96 %).

Die Reduktion von 58 ohne Zugabe von Triethylamin führte zu gleichen Ergebnissen.

(physikalischen Daten siehe Abschn. 8.1.)

9. (-)(1R,5S,6S,8R)-5,9,9-Trimethyl-5- λ^5 -phosphatricyclo[6.1.1.0^{2,6}]dec-2(3)-en-5-oxid (54)

Zu einer Mischung von 50 g (0.47 mol) Natriumcarbonat und 1 l Eiswasser (300 g Eis) wurden unter Rühren und äußerer Kühlung innerhalb von 1h 90.7 g (0.26 mol) 44 in kleinen Portionen hinzugegeben. Gegen Ende der Zugabe ließ man die Innentemperatur auf Raumtemperatur ansteigen und rührte noch 1h.

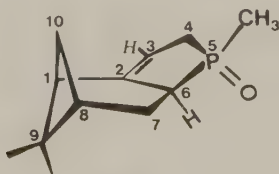
Danach wurde das Gemisch viermal mit je 300 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die vereinigten Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der verbliebene feste Rückstand aus Ether umkristallisiert. Man erhielt 46 g (85% d.Th.) 54 als farblose Nadeln.

Schmp.: 122.5°C

Reinheit ³¹P-NMR: 100%

$[\alpha]_D^{22}$: -11.39 (c = 1.334; CH₂Cl₂)

³¹P-NMR (32 MHz, Toluol-d₈, ppm): δ = 70.5



54

¹H-NMR (400 MHz, Toluol-d₈, ppm):

δ = 0.59 (endo-H-C10, d, $^2J_{HH}$ = 9.7 Hz); δ = 0.76 (endo-CH₃-9,s); δ = 1.05 (exo-CH₃-9,s); δ = 1.11 (CH₃-P5,d, $^2J_{HP}$ = 12.1 Hz); δ = 3.15 (1H-C6, m, $^2J_{HP}$ = 20.6 Hz); δ = 4.97 (1H-C3, m, $^3J_{HP}$ = 20.7 Hz);

IR (cm^{-1}): $\nu = 1638$ (C=C); $\nu = 1232$ (P=O);

MS (m/e): 210 (45%, M^+); 195 (18%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$);

105 (100%, Basispeak);

10. (-)(1S,2R,5R,6S,8R)-5,9,9-Trimethyl-5- λ^5 -phosphatri-cyclo[6.1.1.0^{2,6}]decan-5-oxid (58)

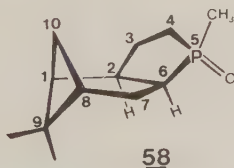
10 g (47,6 mmol) 54 wurden in 60 ml Ethanol in Gegenwart von 250 mg 5% Rhodium/Kohle in einem Rührautoklaven bei einem Wasserstoffdruck von 50 bar und einer Temperatur von 40°C hydriert. Nach Beendigung der Wasserstoffaufnahme (30h) wurde der Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Als Rückstand erhielt man 9.6 g (95.3% d.Th.) 58 in Form eines farblosen Feststoffes.

GC-Reinheit: 98.1%

Schmp.: 142 - 144°C

$[\alpha]_D^{22}$: -29.07 ($c = 1.995$, CH_2Cl_2)

^{31}P -NMR (32 MHz, Toluol- d_8 , ppm): $\delta = 66.0$



^1H -NMR (80 MHz, Toluol- d_8 , ppm):

$\delta = 0.61$ (endo-H-C10, d, $^2J_{\text{HH}} = 10$ Hz); $\delta = 0.75$ (endo- CH_3 , C9,s);

$\delta = 1.07$ (exo- CH_3 -C9,s); $\delta = 1.17$ (CH_3 -P5, d, $^2J_{\text{HP}} = 12$ Hz);

11. Tetrakis(phospholan)- bzw. Tetrakis(phospholen)nickel(O)-Komplexe 61, 62 und 63

a) Tetrakis(phospholan)nickel(O)-Komplex 61 (L=52)

Zu einer Suspension von 3.3 g (25.4 mmol) wasserfreien Nickel(II)-chlorids¹¹⁶⁾ in 20 ml absoluten Ethanol wurden bei Raumtemperatur unter Rühren 3.9 g (19.9 mmol) 52 gegeben. Das Gemisch wurde 30 min. gerührt, wobei eine Farbänderung über rot, violett nach tiefblau erfolgte. Anschließend wurde das nicht umgesetzte Nickel(II)-chlorid abfiltriert und mit ca. 10 ml Ethanol gewaschen. Zu den vereinigten Filtraten wurden dann 4 ml 20proz. Natronlauge getropft, wobei ein hellgelber Niederschlag ausfiel. Dieser wurde abfiltriert, zweimal mit jeweils 10 ml Ethanol gewaschen und im Vakuum (10^{-2} Torr) getrocknet. Nach Umkristallisation aus Toluol erhielt man 2,5 g (60% d.Th.) 61 als hellgelbe Kristalle.

Reinheit ^{31}P -NMR: 100%

^{31}P -NMR (32 MHz, Toluol- d_8 , ppm): $\delta = 21.7$

Elementaranalyse:

	C	H	P	Ni
$[\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{P}]_4\text{Ni}$ (843.81) ber.	68.33	10.03	14.68	6.96
gef.	68.38	10.16	14.62	7.08

b) Tetrakis(phospholen)nickel(O)-Komplex 62 (L=46)

Die Darstellung erfolgte analog zu 61 aus 0.8 g (6.2 mmol) wasserfreiem Nickel(II)-chlorid und 6 g (30 mmol) 46 in 50 ml absolutem Ethanol. Nach der Umkristallisation aus n-Pentan wurden 2,5 g (45% d.Th.) 62 in Form hellgelber Nadeln erhalten.

Reinheit ^{31}P -NMR: 100%

^{31}P -NMR (32 MHz, Toluol- d_8 , ppm): $\delta = 40.8$

Elementaranalyse:

		C	H	P	Ni
$C_{12}H_{19}P_4Ni$	(835.75) ber.	68.98	9.17	14.82	7.02
	gef.	68.49	8.99	14.80	7.06

c) Tetrakis(phospholen)nickel(O)-Komplex 63 (L = 40)

Die Darstellung erfolgte analog zu 61 aus 2.44 g (12.6 mmol) 40 und 0.8 g (6.2 mmol) wasserfreiem Nickel(II)-chlorid in 30 ml absoluten Ethanol.

Ausbeute an 63: 1.4 g (54 % d. Th.) (Umkristallisation aus Ether;
gelbe Prismen)

Reinheit ^{31}P -NMR: 100 %

^{31}P -NMR (32 MHz, Toluol- d_8 , ppm): $\delta = 24.6$

Elementaranalyse:

		C	H	P	Ni
$C_{12}H_{19}P_4Ni$	(835.75) ber.	68.98	9.17	14.82	7.02
	gef.	68.35	10.08	14.64	6.95

12. $(-)-\{(1R,5S,8R)-5-[(1R,3R,4S)-Menthyl]-9,9-dimethyl-5-\lambda^4-$
phosphatricyclo[6.1.1.0^{2,6}]dec-2(6)-en-5-yl\}-\eta^3-allyl-
nickelchlorid (95)

Zu einer Lösung von 0.859 g (6.4 mmol) η^3 -Allylnickelchlorid in 30 ml Ether wurde unter Rühren innerhalb von 10 min. bei $-15^\circ C$ eine Lösung von 1.5 g (4.7 mmol) 88 (Reinheit: 75.5 %) in 10 ml

Ether getropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch noch 30 min. gerührt. Danach dampfte man das Lösungsmittel ab und kristallisierte den festen Rückstand aus einem Gemisch von n-Pentan und Ether (3 : 1) bei -30°C um. Durch Abfiltrieren, Waschen mit auf -70°C gekühlten n-Pentan (zweimal mit je 10 ml) und Trocknen im Ölvakuum (10^{-2} Torr) wurden 1.7 g (80 % d. Th.) 95 in Form von braun-gelben durchsichtigen Stäbchen erhalten.

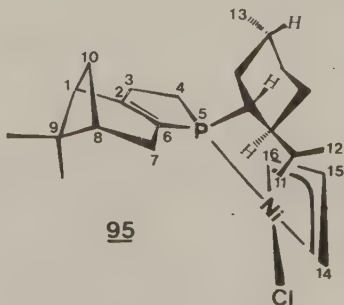
Reinheit ^{31}P -NMR: 97 %

$$\left[\alpha\right]_{\text{D}}^{22} : -97.63 \quad (c = 1.618, \text{CH}_2\text{Cl}_2)$$

^{31}P -NMR (32 MHz, CD_2Cl_2 , ppm):

Meßtemp. $+30^{\circ}\text{C}$: $\delta = 43.7$ (49 %); $\delta = 42.7$ (48 %)

Meßtemp. -80°C : $\delta = 43.1$ (51 %); $\delta = 42.3$ (46 %)



^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , ppm): Meßtemperatur RT

$\delta = 0.89$ (6H-C11 u. C12,d); $\delta = 0.94$ (endo- CH_3 -C9,s); $\delta = 1.0$ (3H-C13,d); $\delta = 1.27$ (endo-H-C10,d); $\delta = 1.34$ (exo- CH_3 -C9,s);

$\delta = 2.29$ (1H-C1,m); $\delta = 2.95$ (anti-H-C14,breit); $\delta = 3.9$ (syn-H-C14,breit); $\delta = 5.25$ (meso-H-C16,hep.);

Elementaranalyse:

		C	H	Cl	Ni	P
$C_{24}H_{40}ClNiP$ (453.72)	ber.	63.53	8.89	7.81	12.94	6.83
	gef.	63.62	8.81	7.74	12.90	6.65

13. $(-)-(1S,2R,3R,5R,6S,8R)-3-\{9\text{-Borabicyclo}[3.3.1]\text{nonan-9-yl}\}-$
 $5,9,9\text{-trimethyl-5-}\lambda^3\text{-phosphatricyclo}[6.1.1.0^{2,6}]\text{decan (119)}$

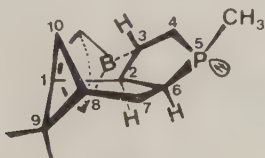
Eine Mischung von 4.7 g (38.52 mmol) 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (118) und 3.03 g (15.61 mmol) 46 in 100 ml Tetrahydrofuran wurde 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde innerhalb von 10 min. Wasser zugetropft. Den gebildeten weißen Niederschlag filtrierte man ab, wusch dreimal mit je 50 ml Tetrahydrofuran und trocknete im Hochvakuum bei 50° C.

Ausbeute: 4.37 g (91 % d. Th.) 119

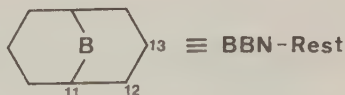
Reinheit $^{31}\text{P-NMR}$: 100 %

$$\left[a \right]_D^{22} : -217.28 \quad (c = 0.787, \text{Pyridin})$$

$^{31}\text{P-NMR}$ (32 MHz, Pyridin- d_5 , ppm): $\delta = -23.7$



119



$^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, Pyridin- d_5 , ppm):

$\delta = 1.02$ (endo- $\text{CH}_3\text{-C9,s}$); $\delta = 1.2$ ($\text{CH}_3\text{-P5,d}$, $^2J_{\text{HP}} = 3.1$ Hz); $\delta = 1.39$ (exo- $\text{CH}_3\text{-C9,s}$); $\delta = 1.5 - 2.5$ (CH- und CH_2 -Protonen, breit);

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, Pyridin- d_5 , ppm):

$\delta = 34.03$ (C6,d); $\delta = 27.64$ (C7,t); $\delta = 42.01$ (C8,d); $\delta = 28.23$ (C10,t); $\delta = 45.29$ (C1,d); $\delta = 48.33$ (C2,d); $\delta = 33.4$ (C3 od. C11,d); $\delta = 30.81$ (C4,t); $\delta = 39.04$ (C9,s); $\delta = 27.58$ (exo- $\text{CH}_3\text{-C9,q}$); $\delta = 20.6$ (endo- $\text{CH}_3\text{-C9,q}$); $\delta = 7.91$ ($\text{CH}_3\text{-P5,q}$, $^1J_{\text{PC}} = 27.9$ Hz); $\delta = 24.4$ (C11 od. C3,d); $\delta = 31.7$ (C12,t); $\delta = 25.0$ (C13,t)

MS (m/e) : 316 (70 %, M^+); 195 (20 %, $\text{M}^+\text{-BBN}$); 41 (100 %, Basis-peak)

Elementaranalyse:

		C	H	P	B
$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{BP}$ (316.28)	ber.	75.95	10.84	9.79	3.42
	gef.	75.86	10.79	9.88	3.36

14. (1S,2R,3S,5R,6S,8R)-3-{9-Borabicyclo[3.3.1]nonan-9-yl}-

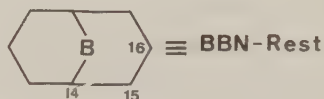
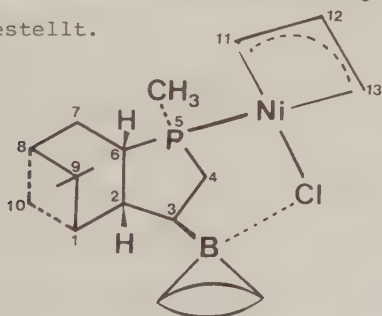
5,9,9-trimethyl-5- λ^3 -phosphatricyclo[6.1.1.0^{2,6}]decan-

η^3 -allylnickelchlorid-Komplexe 122 bzw. 123

Eine Lösung von 0.22 g (1.63 mmol) η^3 -Allylnickelchlorid in 20 ml Tetrahydrofuran wurde unter Rühren bei Raumtemperatur mit einer Suspension von 0.39 g (1.23 mmol) 119 in 20 ml Tetrahydrofuran ver-

mischt und 1.5 h gerührt; dabei löste sich 119 zum größten Teil auf. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch filtriert und auf 5 ml Tetrahydrofuran eingengt. Nach Zugabe von 20 ml n-Pentan und Abkühlen auf -70°C wurde der gebildete amorphe Niederschlag abfiltriert, zweimal mit je 5 ml n-Pentan (-70°C) gewaschen und bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet. Ausbeute : 0.25 g (45 % d. Th.) 122/123.

Die bei unterschiedlicher Meßtemperatur (-80°C , RT) aufgenommenen ^{31}P -NMR-Spektren (32 MHz, THF- d_8 , ppm) sind in Abb. 20 (s. S. 97) dargestellt.



^1H -NMR (400 MHz, THF- d_8 , ppm) :

$\delta = 1.06$ (endo- CH_3 -C9,s); $\delta = 1.15$ (endo-H-C10,d); $\delta = 1.25$ (exo- CH_3 -C9,s); $\delta = 1.41$ (CH_3 -P5,d, $^2J_{\text{HP}} = 8$ Hz); $\delta = 3.27$ (syn-H-C11, breit); $\delta = 5.23$ (meso-H-C12, hep.)

^{13}C -NMR (75 MHz, CD_2Cl_2 , ppm) : Meßtemperatur 0°C

$\delta = 31.68$ (C6,d); $\delta = 27.05$ (C7 od. C10,t); $\delta = 41.14$ (C8,d); $\delta = 27.36$ (C10 od. C7,t); $\delta = 45.35$ (C1,d); $\delta = 46.68$ (C2,d); $\delta = 39.5$ (?C3,breit); $\delta = 28.01$ (C4,t); $\delta = 39.44$ (C9,s); $\delta = 26.61$ (exo- CH_3 -C9,q); $\delta = 20.68$ (endo- CH_3 -C9,q); $\delta = 8.28$ (CH_3 -P5,q); $\delta = 45.5$ (C11,breit); $\delta = 110.13$ (C12,d); $\delta = 73.37$ (C13,breit);

$\delta = 31.04$ (C14,breit); $\delta = 33.56$ und 33.35 (C15,t); $\delta = 23.32$ (C16,t)

Die Werte einer Elementaranalyse stimmten nicht mit den berechneten Werten überein. Vermutlich enthält das Produkt wechselnde Mengen Tetrahydrofuran.

15.1. Bis (1,3-dimethyl-3-phospholen)- η^3 -pinenylnickel-
bromid (115)

Zu einer Lösung von 3.1 g (11.32 mmol) (+)- η^3 -Pinenylnickelbromid (114) in 150 ml Ether wurde unter Rühren innerhalb von 15 min. bei 0° C eine Lösung von 2.69g (22.63 mmol) 33 in 30 ml Ether getropft. Nach Abkühlung auf -80° C schied sich ein gelboranger Niederschlag ab. Dieser wurde abfiltriert, dreimal mit je 10 ml Ether (-70° C) gewaschen und 1 h im Vakuum (10^{-2} Torr) getrocknet.
Ausbeute: 3.7g (65 % d. Th.) 115

$^{31}\text{P-NMR}$ (32 MHz, CD_2Cl_2 , ppm) : Meßtemperatur -80° C

AB-Spektrum: $\delta_{\text{A}} = 22.8$; $\delta_{\text{B}} = 21.0$; $^2\text{J}_{\text{PP}} = 24.4$ Hz

IR (cm^{-1}): $\nu = 1640$ und 1650 (C=C)

Elementaranalyse:

		C	H	P	Ni	Br
$\text{C}_{22}\text{H}_{37}\text{BrNiP}_2$ (502.1)	ber.	52.63	7.43	12.34	11.69	15.91
	gef.	51.53	7.40	12.61	12.01	16.41

15.2. Mono(1,3-dimethyl-3-phospholen)- η^3 -pinenylnickel-
bromide (116) und (117)

Die Darstellung erfolgte analog zu der von 115 (s. Abschn. 15.1.) aus 0.45 g (3.95 mmol) 33 und 1.1 g (3.95 mmol) (+)- η^3 -Pinenyl-nickelbromid (114) in 30 ml Ether. Dabei wurde ein Gemisch aus 116 und 117 im Verhältnis 1 : 1 in Form eines grauweißen Feststoffes erhalten.

Ausbeute: 0.97 g (69.6 % d. Th.)

^{31}P -NMR (32 MHz, Toluol- d_8 , ppm) : Meßtemperatur -40°C

$\delta = 18.2$

Elementaranalyse:

		C	H	P	Ni	Br
$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{BrNiP}$ (387.97)	ber.	49.53	6.75	7.98	15.13	20.6
	gef.	47.8	6.98	8.21	15.56	21.28

16. ^{31}P -NMR-Studien über das komplexchemische Verhalten der

Phospholene 40 bzw. 41 und des Phospholans 52 bei der Um-

setzung mit η^3 -Allylnickelchlorid

Alle Proben wurden bei der angegebenen Temperatur (s. Tab. 7-9, S. 88-90) in einer kühlbaren NMR-Fritte vorbereitet. Dabei wurde zunächst η^3 -Allylnickelchlorid (ca. 20-80 mg) in 0.8-1.0 ml CD_2Cl_2

gelöst, auf der Fritte abgekühlt, mit dem Phospholen bzw. Phospholan (ca. 70-114 mg; Zugabe erfolgte mit einer Hamiltonspritze) umgesetzt und die Reaktionsmischung im NMR-Röhrchen eingeschmolzen. Diese wurde im NMR-Gerät auf die jeweilige Meßtemperatur erwärmt und vermessen.

Folgende Liganden wurden mit η^3 -Allylnickelchlorid im gewünschten Ni/Ligand-Verhältnis (1 : 1, 1 : 2 bzw. 2 : 1) umgesetzt und vermessen.

(-)-(1R,5S,8R)-5,9,9-Trimethyl-5- λ^3 -phosphatricyclo[6.1.1.0^{2,6}]-dec-2(6)-en (40);

(-)-(1R,5R,8R)-5,9,9-Trimethyl-5- λ^3 -phosphatricyclo[6.1.1.0^{2,6}]-dec-2(6)-en (41);

(-)-(1S,2R,5R,6S,8R)-5,9,9-Trimethyl-5- λ^3 -phosphatricyclo[6.1.1.0^{2,6}]decan (52)

Die Ergebnisse der ^{31}P -NMR-Untersuchungen sind in den Tabellen 7 (vgl. auch Abb. 19, S. 87) bis 9 (s. S. 88-90) zusammengestellt.

17. Katalytische Versuche

17.1. Katalytische Dimerisation von Propen mit Komplexen aus

Phospholenen (bzw. Phospholan), η^3 -Allylnickelbromid und

Ethylaluminiumdichlorid

Versuchsbedingungen:

In eine mehrfach ausgeheizte Apparatur, bestehend aus einem 1l-Vierhalskolben mit CO₂-Kühler, WILKE-Rührer und Steilbrustaufsatz mit Tieftemperatur-Thermometer wurden bei -50° C nacheinander 300 ml (3,7 mol) flüssiges Propen, 150ml Chlorbenzol und katalytische Mengen an η^3 -Allylnickelbromid und Phosphan eingefüllt. Danach wurden unter Rühren bei -45° ($\pm 3^\circ$ C) mit 0.5 ml (4.78 mmol) Ethylaluminiumdichlorid versetzt und das Gemisch bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf der gewählten Reaktionszeit wurde Ammoniak eingeleitet und überschüssiges Propen abgedampft. Der verbliebene Rückstand wurde bei Normaldruck über eine 30 cm - Vigreux-Kolonne destilliert. Die Bestimmung der Zusammensetzung der erhaltenen Produkte erfolgte mittels der Gaschromatographie.

Angaben über Katalysatorkonzentration, Reaktionszeit, Ausbeute und Produktverteilung sind in Tabelle 4 (s. S. 52) zusammengestellt.

17.2. Katalytische Codimerisation von Norbornen (72) und
Ethylen (73) mit Komplexen aus Phospholenen (bzw. Phos-
pholan), η^3 -Allylnickelchlorid und Ethylaluminium-
sesquichlorid

Versuchsbedingungen:

Ein 0.5 l Vierhalskolben versehen mit einem WILKE-Rührer, Tropftrichter und Claisenaufsatz mit Innenthermometer und Schwanzhahn wurde mehrfach unter Ausheizen evakuiert und mit Argon belüftet. In diese vorbereitete Apparatur wurden 100 ml Methylenchlorid und 1 mmol (bzw. 0.1 mmol) Katalysatorkomplex (η^3 -Allylnickelchlorid/Phosphan/Ethylaluminiumsesquichlorid; 1 : 1 : 1) vorgelegt und unter Rühren auf die gewünschte Temperatur abgekühlt. Nach kurzem Evakuieren mit der Wasserstrahlpumpe wurde das Vakuum mit getrocknetem Ethylen aufgehoben und die Reaktionsmischung innerhalb 30 - 45 min. unter Rühren mit einer Lösung von 35 g (0.372 mol) Norbornen in 40 ml Methylenchlorid versetzt.

Bei nahezu allen Versuchen war nach kurzer Zeit eine Trübung der Reaktionslösung infolge der Bildung von Polymeren zu beobachten.

Nach Ablauf der gewählten Reaktionszeit (0.5, 2 bzw. 18 h) wurde gasförmiger Ammoniak eingeleitet. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum abkondensiert. Aus dem so erhaltenen Kondensaten wurde das Lösungsmittel bei Normaldruck abdestilliert. Der verbliebene Rückstand wurde sodann über eine 15 cm Vigreux-

Kolonne fraktioniert. Nach einem Vorlauf von Norbornen gingen bei Sdp. 52 - 56° C/30 Torr Gemische von exo-2-Vinylbicyclo[2.2.1]heptan (78) und (E)- bzw. (Z)-2-Ethylidenbicyclo[2.2.1]heptan (100) bzw. (101) über (Ausbeuten und Zusammensetzung s. Tab. 6 Seite 76 und Tab. 11 Seite 152).

Dieses wurde durch präparative Gaschromatographie (Säule: 60 cm OV-17 1530A; T = 70-200°C; N₂ (0.5bar)) in die Bestandteile 78 und 100 aufgetrennt.

I) physikalische Daten:

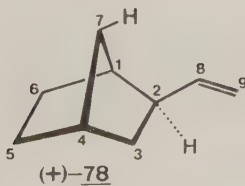
(-)-(1R,2S,4S)-exo-2-Vinylbicyclo[2.2.1]heptan (78)

GC-Reinheit: 99.4 %

d_4^{20} : 0.8726 g/cm³

$[\alpha]_D^{21}$: -49.1 (±1) (berechnet aus den der LC-Daten ermittelten opt. Ausbeuten; vgl. auch Tab. 10, s. u.)

Sdp. : 54° C/30 Torr



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , ppm):

$\delta = 0.99$ (1H-C7,m, $^2J_{\text{HH}} = -9.6$ Hz); $\delta = 2.02$ (1H-C1 und 1H-C2);

$\delta = 2.11$ (1H-C4,s); $\delta = 4.89$ (cis-H-C9,m); $\delta = 4.93$ (trans-H-C9,m);

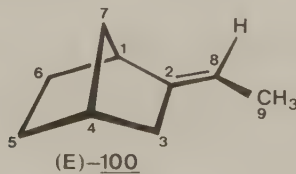
$\delta = 5.7$ (1H-C8,hep.);

(+)-(1S,4R)-(E)-2-Ethylidenbicyclo[2.2.1]heptan (100)

GC-Reinheit : 95.6 %

$[\alpha]_{\text{D}}^{21}$: +48.59 (unverdünnt)

e.e. : 42 % (nach der LC-Methode bestimmt)



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm):

$\delta = 1.17 - 1.35$ (2H-C5 und C6); $\delta = 1.48$ (3H-C9,m); $\delta = 1.76$

(endo-H-C3,d, $^2J_{\text{HH}} = -15.8$ Hz); $\delta = 2.06$ (exo-H-C3,m, $^2J_{\text{HH}} = -15.8$ Hz);

$\delta = 2.37$ (1H-C4,s); $\delta = 2.58$ (1H-C1,s); $\delta = 5.19$ (1H-C8,m)

Anmerkung:

Der Wirkungsgrad der Katalysatoren wurde durch die Umsatzzahl (UZ) bzw. Aktivität (a) gemäß der Gleichungen .

$$UZ = \frac{\text{mmol Produkt}}{\text{mmol Katalysator}}$$

$$\text{Aktivität} = \frac{UZ}{\text{Reaktionszeit}} \quad [\text{h}^{-1}]$$

charakterisiert¹¹⁷⁾.

II) Bestimmung der Enantiomerenreinheit von 78 und 100

Die Enantiomerenreinheit von 78 und 100 wurde durch HPLC-Analyse der mit (-)- α -Chloro-b- $\{\eta^2\text{-ethylen}\}$ c,d-[(R)-(-)-N,N-dimethylphenylglycinato-O,N]platin(II) (105) gebildeten diastereomeren Komplexe vorgenommen⁹¹⁾.

a) Durch externe Reaktion von 78 bzw. 100 mit im Überschuß vorhandenem 105 wurde in Methylenchlorid etwa 30proz. Komplexlösungen hergestellt. Davon wurden jeweils 0.3 μl zur flüssigkeitschromatographischen Untersuchung eingesetzt.

b) Meßbedingungen:

Säule: 300 mm LiChrosorb Si60, 5 μm ; 4 mm
Innendurchmesser;

mobile Phase : n-Heptan/Methylenchlorid/n-Propanol
(60 : 38 : 2);

Fluß : 0.8 ml/min. ;

Druck : 10.8 MPa;

Temperatur : RT;

Detektion : UV, 245 nm

III) . Die optische Reinheit von 78 wurde auch polarimetrisch gemäß

$$P = \frac{\left[\alpha \right]_D^T}{\left[\alpha \right]_{D_{\max}}^T} \times 100 \quad [\%]$$

$\left[\alpha \right]_D^T$ = spez. Drehung des aus der Katalyse erhaltenen chemisch reinen Stoffes;

$\left[\alpha \right]_D^T$ = spez. Drehung der optisch reinen Verbindung
(der Wert für 100proz. enantiomerenreines 78,
der als Bezug diente, wurde aus Lit²⁶⁾
($\left[\alpha \right]_D^{20} = 54.5$) entnommen);

ermittelt (vgl. hierzu auch Tab. 10, s. u.).

VBCH erhalten bei (GC-Reinheit)	spez. Dreh- wert $[\alpha]_D^{20}$	optischen Ausbeuten		$[\alpha]_D^{T_{max}}$ ** (e.e. = 100 %)
		Polarimetrie *	LC-Methode	
-70° C (99.62 %)	-30.4	55.77 %	61 %	49.8
-50° C (99.4 %)	-9.46	17.4 %	19.6 %	48.2
-30° C (99.61 %)	+17.33	31.8 %	34.9 %	49.7
-30° C (99.1 %)	+16.18	29.7 %	32.8 %	49.3

Tabelle 10: Homogen katalysierte Codimerisierung von Norbornen (72) und Ethylen (73) mit dem η^3 -Allylnickelchlorid-Menthyl-2-phospholen-Komplex 95 - Enantiomerenreinheit des erhaltenen exo-2-Vinylbicyclo[2.2.1]heptan (VBCH) (78);

* berechnet mit $[\alpha]_D^{20} = 54.5$ für 100proz. opt. Ausbeute²⁶⁾;

** berechnet aus LC-Daten

IV) Die Ergebnisse der katalytischen Codimerisierung von Norbornen (72) und Ethylen (73) mit dem Katalysatorkomplex 95 bzw. Komplexe aus η^3 -Allylnickelchlorid und den Phospholenen 40, 41, 45 und 46 sowie dem Phospholan 52 sind in den Tabellen 6 (s. S. 76) und 11 (s. u.) aufgeführt.

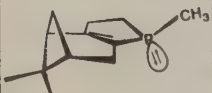
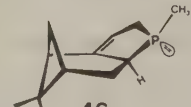
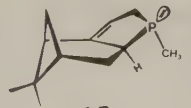
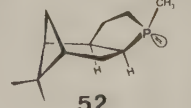
Ligand	Temperatur	Ergebnis
 41	-30° C	41% Ethylidennorbornan (Z:E = 1:1); 5% Vinylnorbornan (rac.); Norbornenumsatz 75% ; Bildung von Polym. und Oligom.
	-70° C	1% Vinylnorbornan (rac.); Norbornenumsatz 4% ; geringe Mengen Polym. und Oligom..
 40	-30° C	3% Vinylnorbornan (rac.); Norbornenumsatz 98.5% ; überwiegend Polym. und Oligom.
	-70° C	1% Vinylnorbornan (rac.); Norbornenumsatz 10% ; polymere Rückstände
 46	-70° C	0.8% Vinylnorbornan (rac.); Norbornenumsatz 7% ; polymere Rückstände
 45	-70° C	0.5% Vinylnorbornan (rac.); Norbornenumsatz 4% ; polymere Rückstände
 52	-70° C	4 - 5% Vinylnorbornan (rac.); Norbornenumsatz 23% ; Bildung von Polym. und Oligom.

Tabelle 11: Katalytische Codimerisierung von Norbornen und Ethylen
Katalysatormenge: 1 mmol η^3 -Allylnickelchlorid/Phosphor
 $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$; Reaktionszeit 2 h

Literaturverzeichnis

- 1) R. Bentley, "Molecular Asymmetry in Biology", Bd. II,
Academic Press, New York 1970;
A.L. Lehninger, "Biochemistry", Worth Publishers Inc.,
New York, 1975;
- 2) W.T. Jenkins, M.H. Saier, Methods in Enzymology 17A, 159
(1970);
- 3) S. Akabori, S. Sakurai, Y. Izumi and Y. Fujii, Nature
(London) 178, 323 (1956);
- 4) K. Ziegler, Brennst.-Chem. 35, 321 (1954);
K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil und H. Martin,
Angew. Chem. 67, 541 (1955);
- 5) G. Natta, P. Pino and P. Corradini, J. Am. Chem. Soc. 77,
1708 (1955);
H.G. Elias, "Makromoleküle", Hüthig & Wepf Verlag, Basel,
Heidelberg 1975;
- 6) G. Natta, Pure Appl. Chem. 4, 363 (1962);
- 7) W.S. Knowles, M.J. Sabacky, B.C. Vineyard and D.J. Weinkauff,
J. Am. Chem. Soc. 97, 2567 (1975);
- 8) G. Wilkinson, P.B. Stockwell, J.A. Osborn, R.D. Gillard,
Proc. Chem. Soc. (London), 284 (1964);
G. Wilkinson, J.F. Young, F.H. Jardine and J.A. Osborn,
J. Chem. Soc. A, 1711 (1966);
- 9) W.S. Knowles and M.J. Sabacky, Chem. Commun., 1445 (1968);
- 10) L. Horner, H. Siegel und H. Büthe, Angew. Chem. 80, 1034 (1968);
- 11) W. Bergstein, A. Kleemann and J. Martens, Synthesis, 76 (1981);
- 12) I. Ojima, T. Kogure, T. Terasaki and K. Achiwa, J. Org. Chem.
43, 3444 (1978);
- 13) T. Aratani, Y. Yoneyoshi and T. Nagase, Tetrahedron Lett.,
1707 (1975); 2599 (1977);

- 14) T. Hayashi, M. Fukushima, M. Konoshi and M. Kumada,
Tetrahedron Lett. 21, 79 (1980);
- 15) I. Ojima and T. Koguzi, Tetrahedron Lett. 1889 (1974);
- 16) M. Hidai, H. Mizuta, H. Yagi, K. Hata and Y. Uchida,
J. Organomet. Chem. 232, 89 (1982);
- 17) G. Wilke, Angew. Chem. 69, 397 (1957);
- 18) G. Wilke et al., Angew. Chem. 78, 157 (1966);
G. Wilke und B. Bogdanović, Angew. Chem. 73, 756 (1961);
- 19) G. Wilke, D. Walter, B. Bogdanović, H. Bönemann und
U. Birkenstock, Adv. Chem. Ser. 70, 250 (1968);
- 20) B. Bogdanović, B. Henc, H.G. Karmann B. Meister, H.G. Nüssel,
D. Walter und G. Wilke, Ind. Eng. Chem. 62, 34 (1970);
H.G. Karmann, Dissertation, Bochum 1970;
- 21) L. Horner, H. Winkler, A. Rapp, A. Mentrup, H. Hoffmann
und P. Peck, Tetrahedron Lett., 161 (1961);
L. Horner, H. Büthe und H. Siegel, Tetrahedron Lett.,
4023 (1968);
- 22) G. Wilke, H. Pauling, B. Bogdanović, B. Henc und H. Pauling,
Angew. Chem. 84, 1070 (1972);
- 23) G. Wilke und H. Pauling, Max-Planck-Institut für Kohlen-
forschung, unveröffentlicht;
- 24) B. Bogdanović, Angew. Chem. 85, 1013 (1972);
- 25) B. Meister, Dissertation, Bochum 1971;
- 26) A. Lösler, Dissertation, Bochum 1973;
- 27) J. Gajowski, Dissertation, Bochum 1981;
- 28) G. Buno, G. Peiffer, A. Mortreux and F. Petit,
J. Chem. Soc. Chem. Commun. 20, 937 (1980);
- 29) M.L.H. Green and T. Saito, Chem. Commun. 208 (1969);
- 30) K. Jonas und G. Wilke, Angew. Chem. 81, 534 (1969);
- 31) H. Brandes, Dissertation, Bochum 1979;

- 32) K. Mislow, M. Raban, "Topics in Stereochemistry", Vol. I; E.L. Eliel and N.L. Allinger, Ed.; Interscience Publishers, New York 1967, p1;
- 33) R. Ikan, "Natural Products", Israel, Universities Press, Jerusalem 1969;
A.A. Newman, "Chemistry of Terpenes and Terpenoids", Academic Press, New York 1972;
- 34) J. Graefe, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, unveröffentlicht;
- 35) L.J. Kitchen, J. Am. Chem. Soc. 73, 2368 (1951);
B.N. Rutowski und L.A. Alferowa, Zhur. Priklad. Khim., 24, 532 (1951);
- 36) G. Ohloff, G. Schade, Angew. Chem. 67, 427 (1955);
- 37) C.A. Cupas and W.S. Roach, J. Org. Chem. 43, 742 (1969);
- 38) L.A. Paquette, W.P. Melega and J.D. Kramer, Tetrahedron Lett. 45, 4033 (1976);
- 39) B. Bochwic and S. Markowicz, Roczniki Chem. 44, 1595 (1970);
- 40) G.O. Schenck, H. Eggert und W. Denk, Liebigs Ann. Chem. 584, 177 (1953);
- 41) G. Graefe und R. Rienäcker, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, persönliche Mitteilung;
- 42) G.F. Hennion, C.C. Price and V.C. Wolff, J. Am. Chem. Soc. 77, 4633 (1955);
C.J. Schmidle and R.C. Mansfield, J. Am. Chem. Soc. 77, 4636 (1955);
- 43) G. Grüttner und E. Krause, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49, 437 (1916);
F.G. Mann und I.T. Miller, J. Chem. Soc. 2205 (1951);
G. Wittig und G. Geissler, Liebigs Ann. Chem. 580, 44 (1953);
E.H. Braye, W. Hübel and I. Caplier, J. Am. Chem. Soc. 83, 4406 (1961);

- 44) W.B. McCormack, U.S.-Pat. 2663736 and 2663737 (1953);
C.A., 49, 7601 (1955);
- 45) a) L.D. Quin, "The Heterocyclic Chemistry of Phosphorus",
John Wiley & Sons, New York 1981;
b) C. Symmes Jr. and L.D. Quin, J. Org. Chem. 41, 238 (1976);
- 46) L.D. Quin and D.A. Mathewes, J. Org. Chem. 29, 836 (1964);
- 47) L.D. Quin, J.P. Gratz and R.E. Montgomery, Tetrahedron Lett.
26, 2187 (1965);
- 48) L.D. Quin and R.C. Stocks, Phosphorus and Sulfur 3, 151 (1977);
- 49) L.D. Quin and T.P. Barket, J. Am. Chem. Soc. 92, 4303 (1970);
- 50) L.D. Quin, J.P. Gratz and T.P. Barket, J. Org. Chem. 33,
1034 (1968);
- 51) A. Bond, M. Green and S.C. Pearson, J. Chem. Soc. B, 929 (1968)
- 52) M. Lauer, O. Samuel and H.B. Kagan, J. Organomet. Chem.
177, 309 (1979);
- 53) H. Fritsche, U. Hasserodt und F. Korte, Chem. Ber. 98,
171 (1965);
- 54) Y.H. Lai, Synthesis, 585 (1981);
D. Rieke and S.E. Bales, J. Am. Chem. Soc. 96, 1775 (1974);
B. Bogdanović und B. Spliethoff, Max-Planck-Institut für
Kohlenforschung, unveröffentlicht;
- 55) B. Bogdanović, S. Liao, M. Schwickardi, P. Sikorsky und
B. Spliethoff, Angew. Chem. 92, 845 (1980);
B. Bogdanović, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
unveröffentlicht;
- 56) K. Hunger, U. Hasserodt und F. Korte, Tetrahedron 20,
1593 (1964);
- 57) S.E. Cremer, F.L. Weitl, F.R. Farr, P.W. Kremer, G.A. Gray
and H.O. Hwang, J. Org. Chem. 38, 3199 (1973);
- 58) L. Horner, Pure Appl. Chem. 9, 225 (1964);

- 59) L.D. Quin, "Trivalent Phosphorus Compounds as Dienophiles",
in: J. Hamer, "1,4-Cycloaddition", Academic Press, New York
1967, pp. 47 - 96;
- 60) U. Hasserodt, K. Hunger und F. Korte, Tetrahedron 19,
1563 (1963);
B.A. Arbusov and A.O. Vizel, Dokl. Akad. Nauk SSSR 158,
1105 (1964);
- 61) W. Kuchen und W. Grünewald, Chem. Ber. 98, 480 (1965);
- 62) a) H. Benn, J. Brandt und G. Wilke, Liebigs Ann. Chem.,
189 (1974);
H.C. Brown und G. Zweifel, J. Am. Chem. Soc. 81, 247
(1959) und 83, 2544 (1961);
S.P. Acharya, H.C. Brown, A. Suzuki, S. Nozawa and
M. Itah, J. Org. Chem. 34, 3015 (1969);
E. Vilkas, M. Vilkas and D. Joniaux, J. Chem. Soc. Chem.
Commun., 125 (1978);
b) W. Cocker, P.V.R. Shannan and P.A. Staniland,
J. Chem. Soc. C 41 (1966);
E.E. Van Tamelen and R.J. Timmons, J. Am. Chem. Soc. 84,
1067 (1962);
- 63) P.N. Rylander, "Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals",
Academic Press, New York 1967;
- 64) L.D. Quin, J.H. Somers and R.H. Prince, J. Org. Chem. 34,
3700 (1969);
- 65) J.J. Breen, J.F. Engel, D.K. Myers and L.D. Quin, Phosphorus
2, 55 (1972);
K.L. Marsi, J. Am. Chem. Soc. 91, 4724 (1969);
K.L. Marsi, F.B. Burns and R.T. Clark, J. Org. Chem. 37,
238 (1972);

- 66) L.D. Quin, J.G. Bryson and J.F. Engel, *Phosphorus* 2, 205 (1973);
A.T. McPhail, R.C. Komson, J.F. Engel and L.D. Quin,
J. Chem. Soc. Dalton Trans., 874 (1972);
- 67) I. Horiuti and M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* 30, 1164 (1934);
E.L. Eliel, "Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen",
Verlag Chemie, Weinheim 1966;
- 68) H. Günther, "NMR-Spektroskopie", Georg Thieme Verlag,
Stuttgart 1973;
- 69) L. Kutschabsky und G. Reck, *J. prakt. Chem.* 312, 896 (1970);
- 70) J. Emsley and D. Hall, "The Chemistry of Phosphorus",
Harper & Row, London 1976;
- 71) D. Gorenstein and F.H. Westheimer, *J. Am. Chem. Soc.*
92, 634 (1970);
- 72) D. Gorenstein, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 644 (1970);
- 73) F.H. Westheimer, *Acc. Chem. Res.* 1, 70 (1968);
- 74) E.L. Muetterties and R.A. Schunn, *Quart. Rev.* 20, 245 (1966);
R. Schmutzler, *Angew. Chem.* 77, 530 (1965);
- 75) E.A. Dennis and F.H. Westheimer, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 3431 (1966);
- 76) R.S. Berry, *J. Chem. Phys.* 32, 936 (1960);
- 77) K. Naumann, G. Zon and K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 7012 (1969);
- 78) J.W. Irvine Jr. and G. Wilkinson, *Science* 113, 742 (1951);
G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* 73, 5501 (1951);
- 79) H.F. Klein und H. Schmidbauer, *Angew. Chem.* 82, 885 (1970);
- 80) C.A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 2956 (1970);
- 81) R. Mynott und G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* 199, 107 (1980);
- 82) B. Bogdanović, M. Körner und G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.*
699, 1 (1966);
- 83) S. Watanabe, K. Suga and T. Fujita, *Can. J. Chem.* 51,
848 (1973);

- 84) D. Walter, Dissertation, Aachen 1965;
B. Bogdanović und G. Wilke, Proceedings of the Seventh World Petroleum Congress 5, 351 (1967);
- 85) G. Wilke, Brennst.-Chemie 49, 323 (1968);
- 86) H. Bönemann, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, unveröffentlicht;
- 87) J. Hine, "Reaktivität und Mechanismus in der organischen Chemie", Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1966;
- 88) Y. Izumi and A. Tai, "Stereo-Differentiating Reactions", Academic Press, New York 1977;
- 89) N.L. Allinger and E.L. Eliel, "Topics in Stereochemistry"; Vol. 12, Interscience Publishers, New York 1981, p119;
- 90) A.A. Forst und R.G. Pearson, "Kinetik und Mechanismus homogener chemischer Reaktionen", Verlag Chemie, Weinheim 1973;
- 91) J. Köhler, Dissertation, Bochum 1983;
- 92) Shell Internationale Research Maatschappij N.V., Belg. Pat. 631416; C.A., 61, 688 (1964);
- 93) A.O. Vizel, V.K. Krupnov, B.A. Arbuzov and L.M. Fadeera, Zh. Obshch. Khim. 43, 2128 (1973);
- 94) A.O. Vizel, V.K. Krupnov, L.I. Zyryanova and B.A. Arbuzov, Zh. Obshch. Khim. 46, 1536 (1976);
- 95) F. Mathey, J.P. Lampin et D. Thavard, Can. J. Chem. 54, 2402 (1976);
- 96) D.K. Myers and L.D. Quin, J. Org. Chem. 36, 1285 (1971);
- 97) W. Kuchen und K. Strolenberg, Angew. Chem. 74, 27 (1962);
- 98) W.H. Glaze and C.M. Selman, J. Org. Chem. 33, 1987 (1968);
- 99) J. Neufer und G. Wilke, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, unveröffentlicht;
- 100) G. Wilke und A. Mollbach, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, unveröffentlicht;

- 101) W. Klyne, "Stereochemical Correlations", McGraw-Hill, New York 1962;
J.C. Fiaud, A. Horeau and H.B. Kagan, "Stereochemistry" Vol. 3, Determination of Configurations by Chemical Methods, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1977;
- 102) H.B. Kagan, "Stereochemistry" Vol. 1, Determination of Configurations by Spectrometric Methods, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1977;
- 103) V. Schurig, R.C. Chang, A. Zlatkis, E. Gil-Av and F. Mikes, Chromatographia 6, 223 (1973);
V. Schurig and E. Gil-Av, Israel J. Chem. 15, 96 (1976/77);
- 104) J. Köhler and G. Schomburg, Chromatographia 14, 559 (1981);
- 105) A.C. Cope, C.R. Ganellin, H.W. Johnson Jr., T.V. Van Aaken and H.J.S. Winkler, J. Am. Chem. Soc. 84, 3191 (1962) and 85, 3276 (1963);
A.C. Cope and E.A. Caress, J. Am. Chem. Soc. 88, 1711 (1966);
R. Lazzaroni, P. Salvadori and P. Pino, Tetrahedron Lett. 21, 2507 (1968);
- 106) J. Köhler, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Privatmitteilung;
- 107) J. Köhler and G. Schomburg, J. Chromatogr. 255, 311 (1983);
- 108) R. Taube und U. Schmidt, Z. Chem. 17, 349 (1977);
- 109) O. Behrens, Dissertation, Bochum 1973;
- 110) L.F. Tietze und Th. Eicher, "Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum", Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1981;
Autorenkollektiv, "Organikum", VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1974;
- 111) W. Eisenbach und G. Wilke, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, unveröffentlicht;
- 112) A.V. Grosse and J.M. Mavity, J. Org. Chem. 5, 106 (1940);

- 113) R. Köster und P. Binger, Inorg. Synthesis, 141 (1974);
- 114) J.G. Smith and G.F. Wright, J. Org. Chem. 17, 1116 (1952);
- 115) G. Wittig, H. Eggers und P. Duffner, Liebigs Ann. Chem. 619, 10 (1958);
- 116) G. Brauer, "Präparative Anorganische Chemie", Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1954;
- 117) J. Falbe und U. Hasserodt, "Katalysatoren, Tenside und Mineraladditive", Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1978;

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Herbert Kuhn
Geburtsdatum: 17.5.1952
Geburtsort: Ludwigshafen/Rhein
Eltern: Erwin und Hedwig Kuhn, geb. Plantz
Familienstand: ledig

Bildungsweg

1959 - 1964 Volksschule Laumersheim (Rheinland-Pfalz)
1964 - 1967 Gymnasium Frankenthal
1967 - 1970 Realschule Worms/Rhein
1970 - 1972 Fachoberschule Ludwigshafen/Rhein
1972 - 1973 Wehrdienst
1973 (WS) Aufnahme eines Chemiestudiums an der Fachhochschule in Aalen (Baden-Württemberg)
1976 (WS) Aushändigung des Hochschulgrades Ingenieur (grad.)
1977 (SS) Studium der Chemie an der Gesamthochschule Duisburg
1979 (SS) Diplom-Chemiker-Hauptexamen
1979 - 1980 Diplomarbeit, Leitung: Prof. Dr. P. Sartori
1980 - 1983 Dissertation, Leitung: Prof. Dr. G. Wilke

